

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS
Departamento de Metalurgia



TESIS DOCTORAL

**Estudio de nuevos vidrios y materiales vitrocrystalinos del
sistema $\text{Li}_{20}\text{-Cd}_0\text{-Si}_{02}$ con posible utilidad en la industria
nuclear**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR
PRESENTADA POR

Jesús M^a Rincón

Madrid, 2015

TP
1984
149

Jesús María Rincón López



x-53-044332-4

ESTUDIO DE NUEVOS VIDRIOS Y MATERIALES VITROCISTALINOS DEL SISTEMA
 $\text{Li}_2\text{O}-\text{CdO}-\text{SiO}_2$ CON POSIBLE UTILIDAD EN LA INDUSTRIA NUCLEAR

Departamento de Metalurgia
Facultad de Ciencias Químicas
Universidad Complutense de Madrid
1984



BIBLIOTECA

Colección Tesis Doctorales. Nº 149/84

© Jesús María Rincón López

**Edita e imprime la Editorial de la Universidad
Complutense de Madrid. Servicio de Reprografía
Noviciado, 3 Madrid-8
Madrid, 1984**

Xerox 9200 XB 480

Depósito Legal: M-19191-1984

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS

ESTUDIO DE NUEVOS VIDRIOS Y MATERIALES VITRO-
CRISTALINOS DEL SISTEMA $\text{Li}_2\text{O}-\text{CdO}-\text{SiO}_2$ CON PO-
SIBLE UTILIDAD EN LA INDUSTRIA NUCLEAR.

JESÚS M^a RINCÓN LÓPEZ

MEMORIA PRESENTADA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR EN
CIENCIAS QUIMICAS.

DIRECTORA: Dr. JULIA M^a GONZALEZ PEÑA

PONENTE: Prof. Dr. FELIPE CALVO CALVO

-I-

A mi esposa Mari-Carmen, a mis
hijos Jesús y Ricardo y a mis
padres.

Quiero expresar mi más sincero agradecimiento a la Dra. Da JULIA Ma GONZALEZ PEÑA, director de esta - Tesis, por su dirección, apoyo y continuas orientaciones en la realización de este trabajo.

Igualmente deseo agradecer al Prof. Dr. D. - FELIPE CALVO la amabilidad que ha tenido en supervisar y presentar esta Tesis, así como sus sugerencias y comentarios acerca de algunos puntos de la misma.

De la misma manera, quiero expresar mi más profundo agradecimiento a las siguientes personas y entidades:

A la JUNTA DE ENERGIA NUCLEAR y más en concreto al Dr. D. VICENTE ALCOBER del Departamento de Reactores e Isótopos por su colaboración en los ensayos de irradiación, así como su valiosa ayuda en la interpretación de resultados.

Al C.I.F. TORRES QUEVEDO (C.S.I.C.) y más en concreto al Dr. D. JOSE LUIS SACEDON por sus facilidades y sugerencias para el empleo del analizador automático - de imagen y el microscopio electrónico de transmisión.

Al Dr. D. JOSE Ma GOMEZ DE SALAZAR del Dpto. - METALURGIA de la Facultad de Ciencias por su colaboración en la realización de las fotografías en color.

-III-

Y por último, no quiero que falte mi agradecimiento a mis compañeros y amigos del Instituto de Cerámica y Vidrio(CSIC) que de una u otra forma han colaborado en la realización de esta tesis y en especial a los Dres.D.FELIPE ORGAZ y D.FRANCISCO JOSE VALLE por sus valiosas sugerencias en su revisión y discusión. Asimismo, a D.ENRIQUE DIAZ, D.ALFONSO GODAY y D.MANUEL RODRIGUEZ por su apoyo experimental y a la Srta.MARIA DEL CARMEN ALVAREZ-ESTRADA por su trabajo y celo en la cuidadosa mecanografía.

=====

I N D I C E

	<u>Pág.</u>
I. INTRODUCCION	2
II. FUNDAMENTOS SOBRE LOS FENOMENOS DE SEPARACION DE FASES, NUCLEACION Y CRECIMIENTO CRISTALINO EN EL VIDRIO.	
II.1. Separación de fases líquido-líquido	5
II.2. Nucleación y crecimiento cristalino	14
II.2.1. Ideas básicas sobre el tema	15
II.2.2. Agentes nucleantes. Sus tipos	18
II.3. Influencia de la separación de fases en el fenómeno de cristalización en vidrios	22
II.4. Materiales vitrocrystalinos	23
III. SISTEMAS A QUE PERTENECEN LOS MATERIALES ES- TUDIADOS EN ESTE TRABAJO.	
III.1. Vidrios y materiales vitrocrystalinos del sistema $\text{Li}_2\text{O-SiO}_2$	27
III.1.1. Nucleantes más comunmente incorporados a vidrios del sistema $\text{Li}_2\text{O-SiO}_2$	33
III.2. Vidrios y materiales vitrocrystalinos que contienen óxido de cadmio	35
IV. ALGUNAS APLICACIONES DE LOS VIDRIOS Y MATERIA- LES VITROCRISTALINOS EN LA INDUSTRIA NUCLEAR.	40

	<u>Pág.</u>
IV.1. Absorción de neutrones térmicos o lentos...	42
IV.2. Efectos de la irradiación neutrónica sobre los vidrios y materiales vitrocrystalinos..	44
V. JUSTIFICACION DEL TRABAJO	48
VI. PARTE EXPERIMENTAL.	
VI.1. Materiales.	
VI.1.1. Materiales del sistema $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$	52
VI.1.2. Materiales del sistema $\text{Li}_2\text{O}-\text{CdO}-\text{SiO}_2$	58
VI.2. Métodos.	
VI.2.1. Métodos fisicoquímicos.	
VI.2.1.1. Análisis químico	64
VI.2.1.2. Difracción de rayos X	66
VI.2.1.3. Microscopía electrónica	71
VI.2.1.3.1. Medidas cuantitativas por MET	73
VI.2.2. Métodos para la determinación de las pro- piedades físicas, químicas y tecnológicas.	
VI.2.2.1. Propiedades físicas y químicas	80
VI.2.2.2. Propiedades mecánicas	82
VI. 2.2.3. Propiedades eléctricas	83
VI.2.3. Ensayos de irradiación neutrónica	84
VI.3. Resultados y discusión.	
VI.3.1. Sistema $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$.	
VI.3.1.1. Sistema $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ sin agentes nucleantes	87
VI.3.1.2. Sistema $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ con agentes nucleantes	110
VI.3.2. Sistema $\text{Li}_2\text{O}-\text{CdO}-\text{SiO}_2$.	
VI.3.2.1. Estudio fisicoquímico.	

	<u>Pág.</u>
VI.3.2.1.1. Sistema $\text{Li}_2\text{O}-\text{CdO}-\text{SiO}_2$ sin agentes nucle <u>antes</u>	132
VI.3.2.1.2. Sistema $\text{Li}_2\text{O}-\text{CdO}-\text{SiO}_2$ con agentes nucle <u>antes</u>	152
VI.3.2.2. Estudio tecnológico.	
VI.3.2.2.1. Propiedades físicas y químicas	162
VI.3.2.2.2. Propiedades mecánicas	170
VI.3.2.2.3. Propiedades eléctricas	179
VI.3.2.3. Ensayos de irradiación neutrónica.	
VI.3.2.3.1. Absorción de neutrones	185
VI.3.2.3.2. Efectos de la irradiación sobre la es- trutura y propiedades de los materia- les que se estudian	190
VII. PREVISION DE FUTUROS ENSAYOS	204
VIII. CONCLUSIONES	207
IX. BIBLIOGRAFIA	215

1

I. INTRODUCCION.

I. INTRODUCCION.

Los fenómenos de separación de fases y de cristalización han sido siempre considerados con interés en el estudio de los vidrios en general, por el condicionamiento que los mismos imponen sobre su estructura y sus propiedades.

Sin embargo, cuando la investigación les ha dedicado la mayor atención ha sido al descubrirse que la cristalización en ciertos vidrios, muchas veces precedida y aún condicionada por el fenómeno de separación de fases, puede controlarse y dirigirse hacia la obtención de materiales útiles: los materiales que hoy se conocen con los nombres de vitrocrystalinos o vitrocerámicos.

El primero de estos materiales fué comercializado en 1.957 por la Corning Glass con el nombre de "pyroceram". Su obtención se basó en los estudios realizados por Stookey (1); pero según recoge Hinz (2), en 1.727 Reamur obtuvo ya un material de características próximas a la porcelana, provocando cristalización controlada en un vidrio.

La mayoría de los materiales vitrocrystalinos actualmente existentes se obtienen a partir de vidrios de silicato que contienen Li_2O (es un hecho bien conocido que la presencia de litio, con su elevada intensidad de campo, favorece la cristalización). A estos óxidos es frecuente añadir otros, con el fin de variar convenientemente las propiedades del producto final. Entre ellos pueden citarse el Al_2O_3 y óxidos de metales divalentes tales como los de calcio, magnesio y cinc.

El proceso de formación de materiales vitrocrystalinos en general, es difícil de estudiar en sistemas complejos. Por ello es abundante la bibliografía en torno a sistemas sencillos, especialmente al binario $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$.

Con este fin se formulan aquí una serie de composiciones del sistema $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$, estudiándose la cristalización controlada de los vidrios obtenidos, así como el fenómeno de la separación de fases que la precede.

Se estudian luego estos fenómenos en el sistema: $\text{Li}_2\text{O}-\text{CdO}-\text{SiO}_2$. Este sistema no había sido estudiado con anterioridad y por otra parte no se dispone de su diagrama de fases, lo que dificulta la formulación de composiciones. A pesar de ello se ha elegido por su novedad y porque contiene un elemento, el cadmio, que, como se sabe, se distingue por su elevado poder de absorción de neutrones térmicos.

En este trabajo se intenta aclarar extremos relativos a los procesos físicos y químicos que tienen lugar en la formación de los materiales vitrocrystalinos que se estudian en él, extremos que en determinados casos pueden tener interés general. Asimismo, se pretende obtener nuevos materiales económicamente interesantes, con alto poder de absorción de neutrones lentos y propiedades tecnológicas convenientes, para que puedan resultar útiles en la industria nuclear.

II. FUNDAMENTOS SOBRE LOS FENOMENOS DE SEPARACION
DE FASES, NUCLEACION Y CRECIMIENTO CRISTALINO
EN EL VIDRIO.

II. FUNDAMENTOS SOBRE LOS FENOMENOS DE SEPARACION DE FASES, NUCLEACION Y CRECIMIENTO CRISTALINO EN EL VIDRIO.

II.1. Separación de fases líquido-líquido

Es este el fenómeno que da lugar a la existencia de diferentes zonas submicroscópicas que están enriquecidas en uno o varios elementos respecto a la composición media; se produce como consecuencia de una inmiscibilidad que puede tener lugar en sistemas de dos o más componentes.

En general, se puede definir como la segregación de una o varias fases dentro de un sistema homogéneo. Este fenómeno que aquí se trata en el caso concreto del vidrio se presenta en otras mezclas tales como: anilina-agua, azufre-benceno, nicotina-agua, etc. También ocurre en copolímeros secuenciados o injertados, generalmente transparentes.

La curva típica de separación de fases en un sistema binario aparece en la fig. 1a) (3). Esta curva que es siempre convexa es conocida con el nombre de "cúpula de inmiscibilidad". Junto a ella se representa la línea que reúne todos los puntos para los cuales la variación de la energía libre de Gibbs es cero. El punto en que coinciden ambas curvas es la llamada temperatura crítica o temperatura mínima de miscibilidad, T_c . Estas curvas delimitan tres zonas. En la zona I la solución binaria es estable; no se producirá separación de fases. En la II existe separación de fases metastable y en la III, inestable. El fenómeno en esta zona se produce por mecanismos espinodales, por lo que se la conoce como zona espinodal.

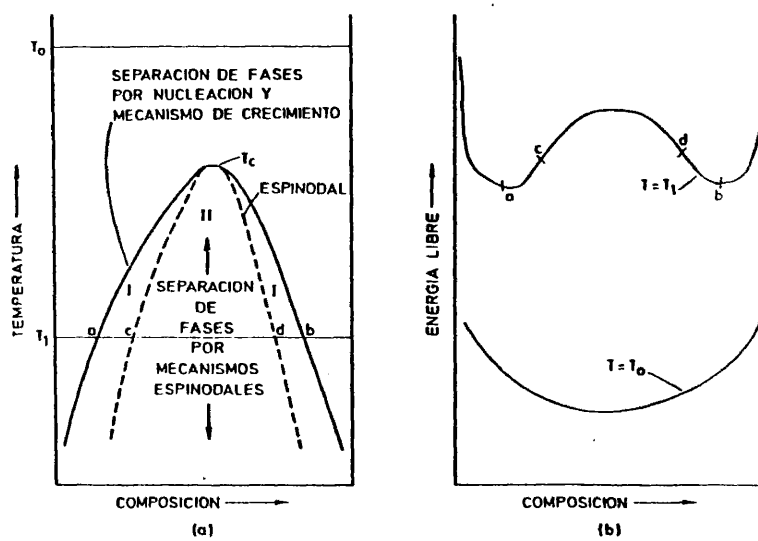


Fig.1.- a) Gráfica o "cúpula" de inmiscibilidad líquida de un diagrama binario de equilibrio de fases.
b) Curvas de energía libre-composición para las temperaturas T_0 y T_1 (3).

Las curvas de la fig. 1b) aclaran la razón de la existencia de estos fenómenos. En ellas aparece la variación de la energía libre del sistema en función de la composición, a dos temperaturas, T_0 y T_1 , superior e inferior, respectivamente, a T_c .

La curva obtenida para la temperatura T_0 presenta un mínimo, debiendo ser estable la solución binaria correspondiente. La obtenida para la temperatura T_1 , presenta dos mínimos, correspondientes a las composiciones a y b y dos puntos de inflexión para las c y d , existe un máximo, con lo que $\partial^2 G / \partial c^2 < 0$ y las soluciones correspondientes serán inestables, ocurriendo lo mismo con todas las incluídas en la zona III. La curva que separa la zona I de la II se la conoce con el nombre de binodal y la que separa esta última zona de la III se la llama espinodal.

En la práctica parece que no se alcanza nunca la homogeneidad total (4). Así, aun en los vidrios situados en la zona I existen pequeñas heterogeneidades producidas por diferencias mínimas de concentración que se traducen en la presencia de heterogeneidades como de 40 \AA . Las que aparecen en los vidrios situados en la zona II se producen por nucleación a través de un mecanismo parecido al que da lugar a la nucleación cristalina (5) (6). Las heterogeneidgdes en este caso se presentan como gotículas de diámetros comprendidos entre 30 y 100 nm aproximadamente. A los vidrios incluídos en la zona III la separación de fases les confiere el aspecto de una emulsión de dos medios con

tínuos interconectados.

Por otra parte, la situación de los vidrios es distinta, en sistemas binarios, según que la cúpula de inmiscibilidad se sitúe por encima o por debajo de la línea de "liquidus" del diagrama correspondiente.

Consideremos el caso en que la cúpula se halla por encima de esa línea y hay en el sistema zonas de formación de fases cristalinas (fig. 2a). A temperatura T_0 , superior a T_c no se produce separación de fases (fig. 2b). Para una temperatura T_1 por debajo de la temperatura crítica, las curvas: energía libre/composición (fig. 2c) indican que las soluciones estables son: un líquido único a la izquierda de \underline{a} y entre \underline{h} e \underline{i} ; dos líquidos que coexisten entre \underline{a} y \underline{h} ; un líquido y un sólido entre \underline{i} y \underline{j} y un sólido único a la derecha de \underline{j} .

Para la temperatura T_2 , inferior a la de "liquidus" las soluciones estables son las siguientes: Un líquido único a la izquierda de \underline{k} ; un sólido y un líquido entre \underline{k} y \underline{p} y un sólido único a la derecha de \underline{p} . Por otra parte, existirán soluciones líquidas metastables entre \underline{k} y \underline{l} y entre \underline{o} y \underline{p} y dos más entre \underline{l} y \underline{o} .

Cuando la cúpula de inmiscibilidad está por debajo de la línea de "liquidus" (fig. 3), ocurre lo siguiente:

Para una temperatura T_1 por encima de la temperatura crítica son estables: A la izquierda de \underline{a} un líquido único, entre \underline{a} y \underline{b} un líquido y un sólido, a la derecha de \underline{b} un sólido único.

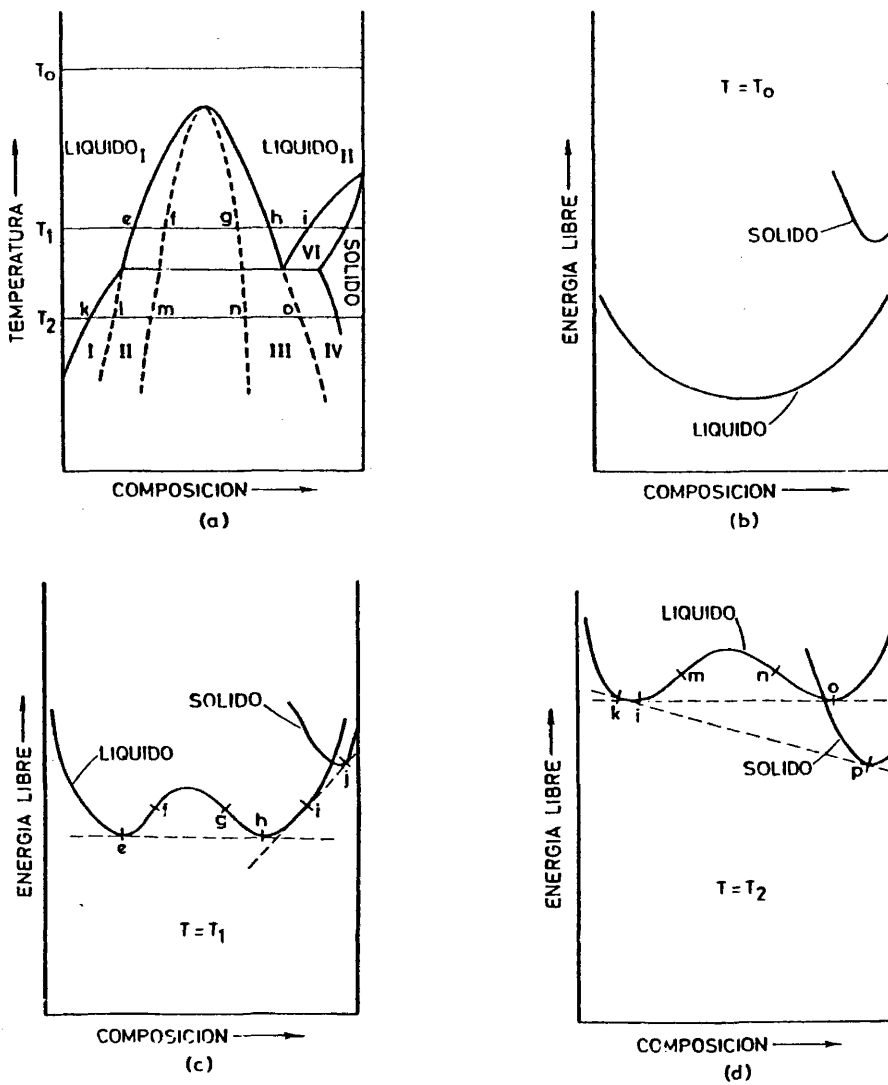


Fig. 2.- a) Diagrama binario mostrando el límite de fase y la espinodal de una región de inmiscibilidad de dos líquidos y el comportamiento de solubilidad sólida de una tercera fase cristalina.
 b, c, d) Curvas de energía libre-composición a las temperaturas dadas (3).

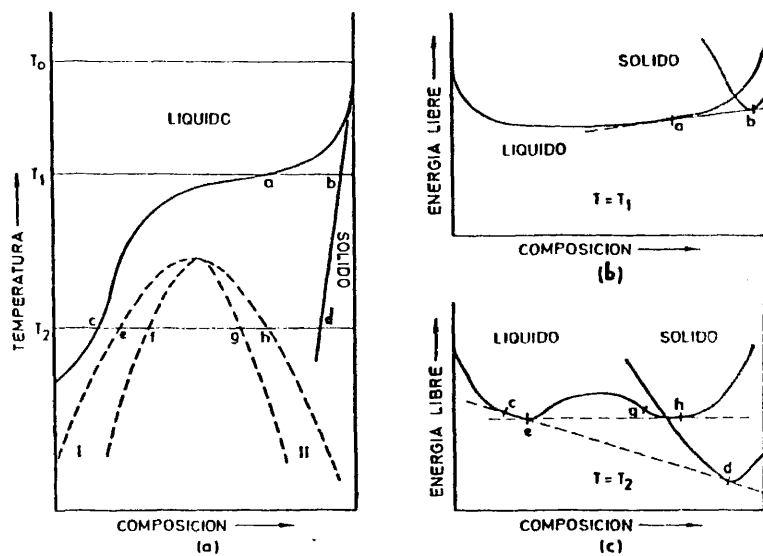


Fig.3.- a) Diagrama binario de fase con una región de inmiscibilidad de sublíquidos y una tercera fase cristalina.

b,c) Curvas de energía libre-composición correspondientes a las temperaturas T_1 y T_2 (3).

Cuando la temperatura T_2 es inferior a la crítica, las soluciones, de acuerdo con la composición son: A la izquierda de \underline{c} un líquido único estable; entre \underline{c} y \underline{d} , o bien la coexistencia de un sólido y un líquido estables, o un líquido metastable entre \underline{c} y \underline{e} y entre \underline{h} y \underline{d} , o dos líquidos metastables entre \underline{e} y \underline{h} ; además de un sólido único estable a la derecha de \underline{d} .

El estudio de separación de fases cuando no es considerado como un fenómeno a evitar sino a utilizar, se concreta al que tiene lugar por debajo de la línea de "liquidus", a las temperaturas relativamente bajas que reinan durante el moldeo de las piezas de vidrio y después de él, es decir a viscosidades comprendidas entre $10^{7,5}$ y 10^{13} poises aproximadamente. Por esto, son especialmente interesantes los sistemas cuyo diagrama de fases presenta forma de S alargada, como el que se reproduce en la fig. 3, que es, por otra parte, frecuente en sistemas binarios de óxidos. La cúpula de inmiscibilidad que suelen albergar por debajo de su línea de liquidus permite provocar separaciones de fases convenientes (3).

Es frecuente abordar el estudio de este fenómeno para variar las propiedades físicas y aún la composición química del vidrio. Un ejemplo clásico de este segundo caso es la obtención de vidrios tipo Vycor a partir de otros del sistema $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$. Estos son sometidos a un tratamiento térmico adecuado, con el fin de provocar la segregación de una fase rica en sílice y otra rica en borato sódico,

que posteriormente se elimina. Así se obtiene un vidrio formado únicamente por SiO_2 (7).

Otra gran corriente de investigación sobre este tema se centra en el estudio y control del fenómeno como paso previo al control de la cristalización para desembocar en la obtención de materiales vitrocrystalinos. Este último aspecto es para nosotros el más importante.

Como antes se dijo, se admite que la separación de fases en la zona limitada por las curvas espinodal y binodal se produce por un proceso de nucleación, siendo por otra parte este tipo de separación el que, en ocasiones, precede a la aparición de fases cristalinas.

En la separación espinodal el mecanismo es menos claro. Según Vogel (8) tiene lugar gracias a la existencia de pequeñas cantidades de energía interfacial entre los líquidos que forman la solución. Para Cahn (3) (9) (10) la separación espinodal se inicia por fluctuaciones estadísticas de concentración de los componentes de la solución, pudiendo estar este fenómeno favorecido por un mecanismo de difusión. Cahn, frente a la aseveración general según la cual se afirma que en la separación espinodal existe siempre interconexión entre las gotículas, dice que ésta tiene lugar sólo cuando la fracción en volumen de fase separada no es inferior al 15%. Parece ser que la teoría desarrollada por este autor, expuesta detalladamente en (11), explica el fenómeno de separación espinodal de una manera satisfactoria sólo en sus primeras etapas. Haller (12) por su

parte propone otra teoría que incluye conceptos de nucleación y crecimiento, como en el otro tipo de separación de fases, pero en éste teniendo en cuenta la posible formación de gotículas interconectadas.

Las separaciones de fases se pueden observar por microscopía electrónica tanto de transmisión (MET) como de barrido (MEB). Este es el método que más se ha empleado para el estudio del fenómeno de separación de fases. González Peña (13) ha llevado a cabo una extensa revisión bibliográfica, ilustrada con numerosas microfotografías, sobre la aplicación de la microscopía electrónica en este campo. Así, por MET se han observado y estudiado la evolución de las gotas de separación de fases en vidrios de $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$ (14), de $\text{Li}_2\text{O-Na}_2\text{O-SiO}_2$ y $\text{Li}_2\text{O-K}_2\text{O-SiO}_2$ (15), de $\text{Na}_2\text{O-CaO-SiO}_2$ (16) (17) (18), de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ (19), de $\text{B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ (20), de $\text{Li}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ (21), de $\text{Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ (22) (23) (24) (25) etc., por citar sólo unos ejemplos.

Mediante la MEB se han fotografiado fases L-L interconectadas ricas en sílice en vidrios de borosilicatos alcalinos (26) (27) y fases líquidas separadas en vidrios con seis componentes (28). Incluso por microanálisis puntual de emisión de rayos X incorporado a un MEB se ha estudiado la composición de las gotas de separación de fases L-L (29). Asimismo, por microdifracción electrónica realizada en la misma columna del MET se ha estudiado el grado de orden existente en las gotas de fases separadas (30) (31).

Las medidas de ciertos parámetros geométricos de las

gotas de separación de fases se suelen emplear para determinar la cinética del fenómeno que las producen. Uno de los métodos que más se han empleado es el de McCurrie y Douglas (15) que aplican el método de Fullman (32) a la medida de las gotas observadas por MET. Este método permite obtener el radio medio real (\bar{r}) de las gotas a partir del diámetro medio aparente de las gotas, medido directamente sobre las microfotografías electrónicas. Para ello, se obtiene \bar{r} con la expresión: $\bar{r} = \frac{R}{4\bar{m}}$, en donde $\bar{m} = \frac{\sum N_i \bar{m}_i}{\sum N_i}$ y en donde a su vez: N_i es el número de gotas contadas en cada intervalo de tamaño y \bar{m}_i es el valor medio de los diámetros aparentes recíprocos de las gotas.

II.2. Nucleación y crecimiento cristalino

La cristalización o devitrificación que aparece como defecto en los vidrios comienza a veces en la superficie o en alguna heterogeneidad del material, extendiéndose luego a través del resto del mismo. Esto suele suceder a temperaturas superiores a la de reblandecimiento y el tamaño de los cristales puede llegar a ser bastante grande.

Por el contrario, la cristalización controlada se produce de un modo uniforme en toda la masa vítrea y ocurre a menores temperaturas que la cristalización superficial produciéndose un número adecuado de cristales de tamaño muy pequeño. Este es el tipo de cristalización que da lugar a los llamados materiales vitrocerámicos o vitrocristalinos y es a la que nos vamos a referir a continuación.

II.2.1. Ideas básicas sobre el tema.

Recordemos que la cristalización es el proceso por el cual se forma una red cristalina regular a partir de una estructura líquida ordenada. En nuestro caso, a partir del vidrio, líquido subenfriado. La transformación o cristalización progresa a partir de distintos centros y el crecimiento cristalino por depósito de material sobre los primeros cristales mínimos o núcleos. En el fenómeno de cristalización existen por tanto dos partes: la nucleación y el crecimiento de los cristales.

El papel de la nucleación en este proceso es evidentemente fundamental, mereciendo una especial atención. La nucleación puede ser homogénea y heterogénea. En la primera, el germen es de la misma naturaleza que el cristal que crece sobre él; en la segunda, puede poseer naturaleza totalmente diferente.

La nucleación homogénea puede producirse de un modo espontáneo y, en general, es difícil de obtener. En el enfriamiento de un vidrio tiene lugar en la zona llamada de subenfriamiento (fig. 4) (33).

Para que se forme un germen cristalino se debe producir una variación de energía libre que le proporcione la estabilidad necesaria. Si el radio del germen está por debajo de un valor crítico, no es estable y vuelve a disolverse. El germen del radio igual o superior al crítico persiste y constituye un núcleo de cristalización.

La velocidad de nucleación v_1 o número de núcleos for-

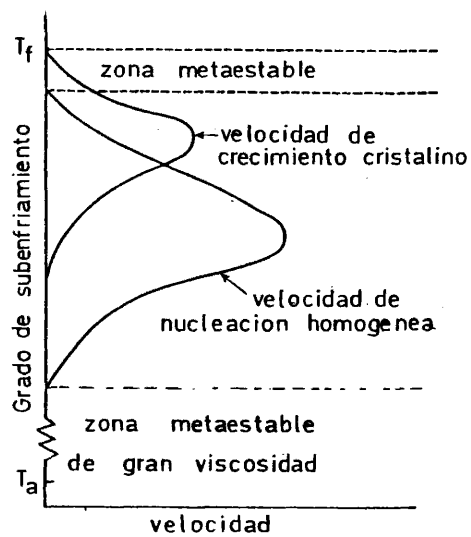


Fig. 4.- Gráfica mostrando las velocidades de nucleación y de crecimiento cristalino en vidrios en función del grado de subenfriamiento (33).

mados por unidad de volumen en la unidad de tiempo a la temperatura T , depende, por una parte, de la probabilidad de agrupación de las moléculas para formar un núcleo de tamaño conveniente y, por otra, de la energía de activación de la difusión E_D en el fundido, viniendo su valor dado por la expresión:

$$V = Ae^{\left(\frac{-\Delta G_{\text{máx}} + E_D}{KT} \right)}$$

siendo A una constante e $\Delta G_{\text{máx}}$ la variación de la energía libre.

Como por otra parte $\Delta G_{\text{máx}}$ se sabe que es proporcional al cubo del valor de la tensión superficial en la interfase núcleo cristalino-vidrio, se formará más fácilmente el núcleo que tenga menor tensión superficial, es decir, aquél cuya estructura sea más parecida a la del vidrio.

En cuanto al crecimiento cristalino que sigue a la nucleación homogénea, para éste por un máximo (fig. 4) durante su enfriamiento. En estas condiciones la velocidad de crecimiento viene dada por la expresión (34):

$$v = \frac{K}{\eta} (T_L - T)$$

en la que K es la llamada constante de devitrificación, η es la viscosidad, T_L es la temperatura de liquidus, T la temperatura a la que se considera dicha velocidad.

En la nucleación heterogénea, gracias a la presencia de partículas extrañas, el trabajo necesario para la for-

mación de núcleos se hace menor. Estas partículas reducen la tensión superficial de interfase y por tanto la energía libre del sistema, con lo que se hace más fácil la nucleación.

La cristalización controlada en vidrios se apoya en la existencia de inhomogeneidades o pequeñísimas partículas dispersas a través de su masa. Unas u otras se pueden crear por la adición de determinados elementos o compuestos, conocidos con el nombre de agentes nucleantes o a través del fenómeno de separación de fases en el propio vidrio.

II.2.2. Agentes nucleantes. Sus tipos.

Son éstos, según se acaba de señalar, elementos o compuestos que actúan como catalizadores en la cristalización controlada de los vidrios. Actúan provocando una cristalización heterogénea.

Todos ellos deben cumplir la condición de poder existir en el vidrio en forma de dispersión de partículas o inhomogeneidades de tamaño coloidal.

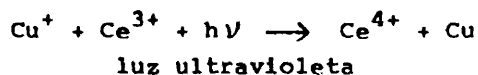
Dentro de los agentes nucleantes se distinguen los tipos fundamentales siguientes:

a) Coloides metálicos formados en el propio vidrio.

Para producirlos se añaden compuestos binarios, en general óxidos o cloruros, que luego se reducen para dejar en libertad los átomos del metal deseado.

Así para producir cobre se introducen en la masa vitrificable óxido cuproso y un compuesto estannoso para producir la reacción: $2 \text{Cu}^+ + \text{Sn}^{2+} \rightarrow 2 \text{Cu} + \text{Sn}^{4+}$

También es frecuente introducirlo mediante la siguiente reacción fotosensible, seguida de tratamiento térmico:



La plata suele introducirse mediante el uso de Ag_2O , compuesto que se reduce por tratamiento térmico. Los cloruros, por otra parte, son los compuestos normalmente usados para introducir por este procedimiento oro y platino en los vidrios para ayudar a su devitrificación.

b) Coloides metálicos introducidos directamente en la mezcla vitrificable.

Se utilizan con este objeto fundamentalmente los elementos del grupo I B del sistema periódico: Cu, Ag y Au y los metales del grupo del platino:

Ru Rh Pd

Os Ir Pt

Estos catalizadores han resultado especialmente útiles en los sistemas: $\text{R}_2\text{O}-\text{BaO}-\text{SiO}_2$ y en los que contienen litio: $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ y $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$.

La acción del platino, añadido de este modo, ha sido especialmente estudiada en el sistema $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$. Ha podido comprobarse que en este caso el platino favorece la formación del disilicato de litio, disminuyendo a la vez el tamaño de sus cristales. Esto parece que está relacionado con el hecho de que el plano (111) del platino es semejante al (002) del compuesto antes citado (35).

c) Óxidos como agentes nucleantes.

Estos compuestos son frecuentemente utilizados en la catálisis de la cristalización en vidrios. En su mayoría son óxidos ajenos a la composición fundamental del vidrio, pero en ocasiones pueden proceder de los componentes mayoritarios del vidrio a través del fenómeno de separación de fases, según se indicó, al hablar de la nucleación homogénea aprovechada para provocar cristalización controlada a partir de vidrios ricos en litio.

Entre los óxidos añadidos el más frecuentemente utilizado es el TiO_2 .

El proceso por el cual el TiO_2 actúa como catalizador es complejo y aun no está totalmente claro. Parece ser que su acción en parte depende del tipo de vidrio y del proceso de cristalización a que éste sea sometido.

Uno de los mecanismos más frecuentes por los que actúa este catalizador es el que lleva consigo la posibilidad del ión titanio de actuar como tetra y como exavalente. Este ión debe presentar coordinación 4 a altas temperaturas, de acuerdo con la regla general de disminución del número de coordinación con el aumento de temperatura. Así, a altas temperaturas los grupos titanio-oxígeno son compatibles con los grupos silicio-oxígeno. Cuando la temperatura disminuye, los iones titanio tienden a obtener su máximo número de coordinación, 6, con lo que ya no podrá ocupar los lugares del silicio, ión formador de la red vítrea. Así, el TiO_2 será desplazado y aparecerá como fase separa-

da, posiblemente en combinación con otro óxido del tipo RO. Así el TiO_2 puede ser considerado como un ejemplo de óxido en el que los factores geométricos lleven a la inestabilidad que da lugar a la separación de fases, como fenómeno previo de la cristalización. El ZrO_2 debe actuar por un mecanismo parecido.

Un óxido formador de vidrio que puede actuar como agente nucleante es el P_2O_5 . El P^{5+} asume la coordinación tetraédrica, proporcionando un ejemplo de separación de fases producida por una diferencia de carga entre los iones formadores: principales Si^{4+} y los extraños P^{5+} . Un óxido que debe actuar de modo parecido es el V_2O_5 .

(Parece ser unánime el parecer de que en estos casos la catálisis produce a través de una separación de fases).

Por otra parte ciertos cationes intersticiales de alta intensidad de campo pueden causar perturbaciones en la red vítrea por su apetencia de obtener su número de coordinación en equilibrio. Estos iones pueden favorecer así la presencia de separación de fases seguida de la cristalización u otras fases. Entre estos pueden citarse: el cromo (administrado a la mezcla vitrificable como Cr_2O_3) que puede aparecer en el vidrio como ión divalente, trivalente y hexavalente, el molibdeno (administrado en forma de MoO) que, teóricamente puede existir con las valencias comprendidas entre 2 y 6 pero que sólo aparece como tetravalente, y también el wolframio, administrado en forma de WO_3 (35).

II.3. Influencia de la separación de fases en el fenómeno de cristalización en vidrios.

Fué Roy en 1.960 (36) quien dió la idea de que la separación de fases es una etapa frecuente y útil que precede a la nucleación y cristalización, con características convenientes para la producción de materiales vitrocerámicos. Luego han sido muchos los autores que han coincidido con esta idea. Más adelante, en algunos casos, como es en la cristalización de vidrios del sistema $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$, se han observado hechos que han producido dudas sobre la relación real existente entre inmiscibilidad y cristalización.

Por otra parte la separación de fases es un medio de dividir la masa del vidrio en microvolúmenes en los que la tendencia a la devitrificación es diferente; es evidente que esto asegura la uniformidad en la distribución de los gérmenes cristalinos, sea cual fuere el mecanismo por el cual se producen. La etapa en que^{se} favorece la nucleación es conveniente puesto que en aquélla la pieza está ya formada.

La separación de fases puede ayudar directamente a que la cristalización masiva comience, actuando la interfase de cada una de sus gotículas como asiento para la formación de cristales, pero puede hacerlo también ayudando con la intervención de un agente nucleante determinado.

En efecto, por inmiscibilidad se produce una variación en la composición de cada una de las fases formadas. Entonces, el material incorporado como agente nucleante, que se

hallaba disuelto en el vidrio cuando éste era homogéneo, puede quedar incluido por ejemplo, en una gotícula cuya composición no la permita coexistir y entonces precipita dando cristales primarios que actuarán como núcleos de cristalización. En este caso el fenómeno de separación de fases habrá ayudado al agente nucleante a cumplir su función.

Así pues, la separación de fases constituye una etapa altamente favorable a la cristalización masiva de los vidrios. Gracias a ella se crean interfases que constituyen lugares privilegiados para la nucleación homogénea; se crean fases dentro de las cuales crece la movilidad iónica en presencia de constituyentes minoritarios ajenos, como son los agentes nucleantes, puede favorecer la precipitación convenientemente diseminada de partículas cristalinas de éstos, ayudando a la nucleación heterogénea correspondiente. En cualquier caso la separación de fases digamos que ayuda a una distribución conveniente de los cristales que nacen en la masa vítrea.

II.4. Materiales vitrocrystalinos

Los materiales vitrocrystalinos, también denominados vitrocerámicos, son materiales compuestos por minúsculos cristales de diámetros comprendidos entre 0,1 y 10 μm . aproximadamente, orientados al azar y unidos por una fase vítrea residual. Dichos materiales se obtienen: fundiendo y moldeando un vidrio por los procedimientos habituales en

la industria vidriera y calentando posteriormente el vidrio obtenido en un ciclo térmico que comprende dos etapas: una de nucleación y otra de crecimiento cristalino.

El aspecto y propiedades de un material vitrocrystalino dependen fundamentalmente de la composición del vidrio original y del tratamiento o ciclo térmico con que se ha obtenido. La mayoría de los materiales vitrocrystalinos obtenidos, patentados o comercializados, contienen Li_2O como por ejemplo los de los sistemas: $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$; $\text{Li}_2\text{O}-\text{MgO}-\text{SiO}_2$ ó $\text{Li}_2\text{O}-\text{ZnO}-\text{SiO}_2$, aunque también existen vitroceraámicos de otros sistemas tales como el $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ o el $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$.

Estos materiales son en general muy ligeros, ausentes de porosidad, tienen buena resistencia hidrolítica y a los ácidos, tienen elevadas resistencias mecánicas, muchos tienen bajos coeficientes de dilatación térmica, muy buena resistencia al choque térmico y buenas propiedades eléctricas. En muchos casos, se obtienen materiales vitrocrystalinos con resistencias mecánica y eléctrica mayores que los correspondientes vidrios de partida y que los materiales vitroceraámicos con parecida composición.

Como consecuencia de la versatilidad de sus propiedades, los materiales vitrocrystalinos o vitroceraámicos tienen campos muy diversos de aplicación, desde el técnico e industrial hasta el doméstico o el arquitectónico. Así, la mayor producción de los mismos hasta el momento actual ha sido en el ámbito doméstico como vajillas tanto de cocina

como de mesa y como placas para cocinar, debido a los coeficientes de dilatación extremadamente bajos de estos materiales (Pyroflam). En Arquitectura existen vitrocerámicos utilizables como materiales nobles de construcción para sustituir al mármol o al granito. En Astronomía se emplean ya espejos de un material vitrocerámico denominado Zerodur, cuyo coeficiente de dilatación es nulo. Y en industria son múltiples sus aplicaciones como: tuberías y recipientes en la industria química; como aisladores eléctricos de alta tensión y alta frecuencia; como soportes de circuitos impresos; en soldaduras vidrio-metal; como ferroeléctricos; como cabezas de cohetes en Astronáutica, como materiales abrasivos, etc. etc. (37).

III. SISTEMAS A QUE PERTENECEN LOS MATERIALES
ESTUDIADOS EN ESTE TRABAJO.

III. SISTEMAS A QUE PERTENECEN LOS MATERIALES ESTUDIADOS EN ESTE TRABAJO.

Tanto los vidrios como los materiales vitrocrystalinos aquí estudiados se obtienen a partir de composiciones que pertenecen a los sistemas $\text{Li}_2\text{O-SiO}_2$ y $\text{Li}_2\text{O-CdO-SiO}_2$.

III.1. Vidrios y materiales vitrocrystalinos del sistema $\text{Li}_2\text{O-SiO}_2$.

Se sabe que la elevada intensidad de campo del ión Li^+ favorece en gran medida la cristalización en vidrios. A causa de ello, la mayor parte de los sistemas utilizados en la obtención de materiales vitrocrystalinos incluyen el parcial $\text{Li}_2\text{O-SiO}_2$, según quedó anotado en la página 24. Así, no es de extrañar que sea mucho el trabajo realizado, especialmente en los últimos años, sobre vidrios de este sistema y de los procesos de nucleación y cristalización que en ellos pueden tener lugar.

El diagrama de fases $\text{Li}_2\text{O-SiO}_2$ fué estudiado, ya en 1.930, por Kracek (38). Enseguida pudo verse que el sistema disponía de una amplia zona de formación de vidrio (fig. 5).

Desde un principio se observó que una buena parte de los vidrios de este sistema no eran transparentes, comprobándose más tarde que este hecho obedecía a la existencia de un claro fenómeno de separación de fases.

La determinación de su cúpula de inmiscibilidad ha sido objeto de estudios diversos, no habiendo acuerdo total entre los autores en cuanto a la posición exacta de la mis

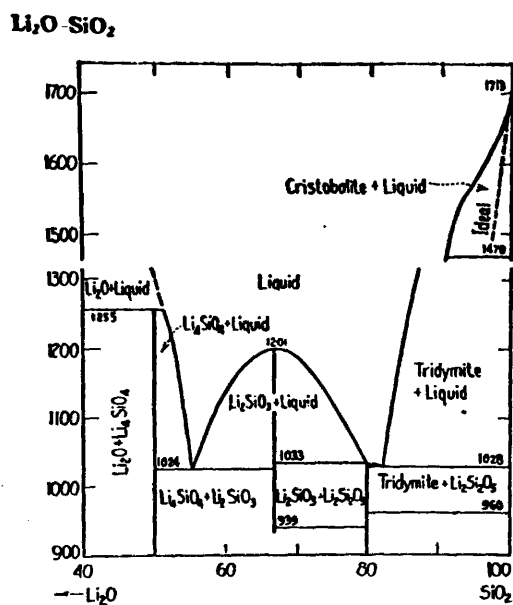
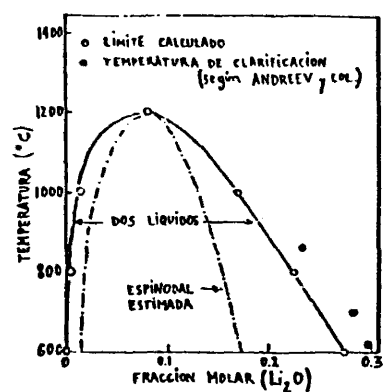
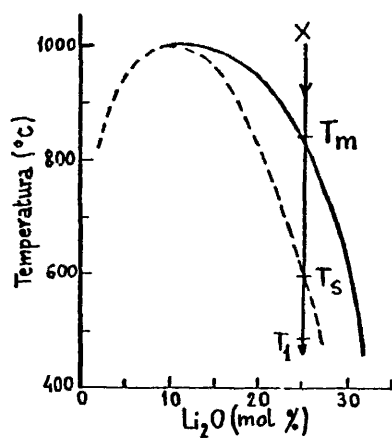


Fig. 5.- Diagrama de fases del sistema $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ (38).



A)



B)

Fig. 6.- Curvas o "cúpulas" de inmiscibilidad líquido-líquido del sistema $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$. A) Según Charles (39) y B) según Moriya (40).

ma. Para Charles (39), que la calcula a partir de las actividades químicas, la temperatura máxima de inmiscibilidad, T_c , es de 1200°C . Moriya (40), que obtiene la curva a partir de observaciones hechas por microscopía electrónica, sitúa T_c a 1000°C (fig. 6). Para Andreyev y col. (41), los cuales trabajan con difracción de rayos X a pequeño ángulo, esa temperatura alcanza valores algo superiores a los 1200°C , indicados por Charles. Estos autores encuentran que a más de 1200°C , el vidrio, aunque aparece como transparente, presenta heterogeneidades de diámetros comprendidos entre los 120 y los 175 \AA .

En cuanto al límite de opacidad tampoco hay acuerdo; así Vogel (8) lo señala en el 33,3% mol de Li_2O y Blair y Urnes (42) en el 27%.

Estudios concretos sobre separación de fases del sistema que nos ocupa son numerosos. Pueden citarse por ejemplo los de Korelova y col. (43) y de Vogel y Byhan (44), siendo Vogel uno de los autores que ha dedicado más atención a este fenómeno en los citados vidrios, considerándolo tanto en sí como en cuanto a la posibilidad de constituir un condicionante en el proceso de su cristalización (8) (45)(46). Vogel ha determinado la relación existente entre diámetro medio de gotículas de fase separada y % Li_2O (mol) obteniendo la gráfica que aparece en la fig. 7. En cuanto a la estructura de los vidrios, diversos autores comprueban, es pecialmente por microscopía electrónica, que es uniforme fuera de la cúpula de inmiscibilidad, que presenta separación de fases aisladas en la zona binodal e interconecta-

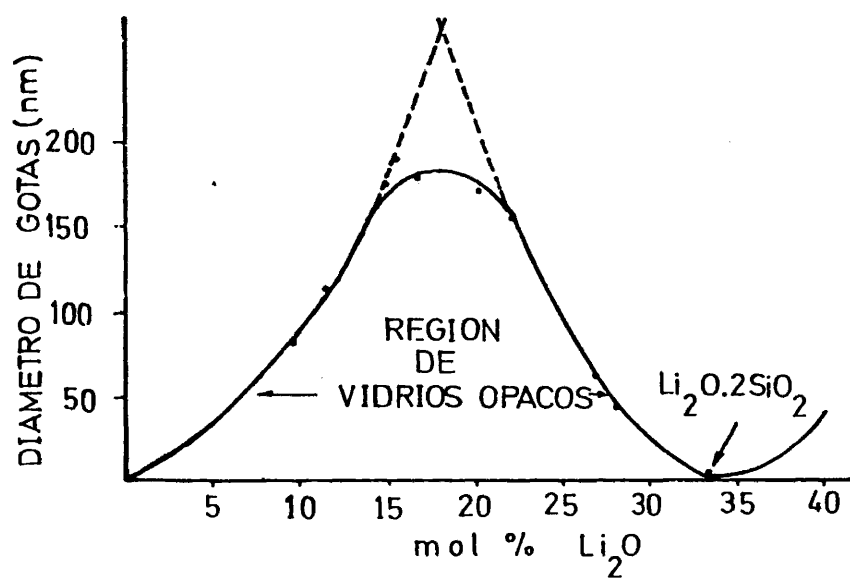


Fig. 7.- Variación del tamaño de las gotas de inmiscibilidad líquido-líquido con el contenido en Li_2O de vidrios del sistema $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ (8).

das en la espinodal.

Por otra parte, se ha estudiado la acción de óxidos de metales alcalinos, distintos al de litio, sobre la formación de fases separadas. Así ha podido comprobarse el efecto retardante que sobre el fenómeno ejercen los óxidos de sodio y de potasio (14) (15).

La influencia real de la separación de fases en el fenómeno de cristalización en vidrios de este sistema, según se apuntó antes, no queda clara a través del trabajo realizado hasta ahora sobre el tema. En principio, parece que es distinto según sea el margen de composiciones de los vidrios de partida. Esto estaría de acuerdo con la conclusión a que llegan distintos investigadores en estudios sobre cinética de cristalización de estos vidrios (47)(48) en cuanto a que los mecanismos que rigen el fenómeno no son iguales a través de todas las composiciones. Así, en el comienzo del fenómeno, en la nucleación, se observan diferencias evidentes. Por una parte, según opiniones recogidas por Matusita y col. (49), en diversos vidrios del sistema, parece apreciarse que la nucleación ocurre en la interfase gota separada-matriz vítrea. Según otros (50) se observa que el comienzo de cristalización tiene lugar en el seno de la matriz vítrea. Nosotros, por otro lado (51), apreciamos cristalizaciones incipientes en el interior de las gotículas de fase separada en vidrios de este mismo sistema.

Si esto es así, parece natural que el proceso de cristalización en los vidrios que nos ocupan quede marcado por

las diferencias existentes en su comienzo, diferencias que sí parecen estar relacionadas con el desarrollo alcanzado en él del fenómeno de separación de fases.

En los productos de cristalización de estos vidrios aparecen como fases cristalinas dominantes: el disilicato de litio ($\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$), el metasilicato de litio ($\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$) y varias formas de sílice cristalina, tales como cuarzo, cristobalita, sílice-O, tridimita, etc. (52). Recientemente (53) (54) se ha señalado la posible existencia en algunos de ellos, de cristales de trisilicato de litio ($\text{Li}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2$).

Entre estos compuestos el más frecuente y el más estudiado es el disilicato. Doremus y Turkalo (55) (56) y Aver'Janov y Porai-Koshits (57) (58), entre otros, han observado cómo el desarrollo de este compuesto tiene lugar por crecimiento esferolítico, que da lugar a formas estrelladas. Estos últimos autores hallan al ensayar composiciones entre el 23 y el 34,4% mol. de Li_2O , que esas formaciones aparecen a temperaturas de tratamiento tanto menores cuanto mayor es el contenido en litio del vidrio de partida.

III.1.1. Nucleantes más comunmente incorporados a vidrios del sistema $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$.

Dada la gran facilidad con que en estos vidrios se producen los fenómenos de separación de fases y de cristalización, cuando ésta debe controlarse, en orden a obtener materiales vitrocrystalinos, con frecuencia se hace ne

cesario añadir diversos agentes nucleantes. Los que han sido más utilizados hasta ahora son el platino metálico y óxidos diversos. En este sentido cabe destacar los trabajos de Kim y Tomozawa (59), que estudian la acción del platino coloidal directamente incorporado a la mezcla vitrificable, especialmente sobre el fenómeno de separación de fases, y los de Rindone (60) (61) (62) que la estudian sobre el de cristalización. Así Rindone, con adiciones de platino del 0,001% y del 0,010%, en un vidrio de composición: Li_2O , 4SiO_2 (20% mol de Li_2O), logra mejorar claramente la cristalización del disilicato de litio, que aparece en el producto acabado en cristales más pequeños y más uniformemente repartidos a través de su masa.

Entre los óxidos ensayados destaca el TiO_2 que, de acuerdo con lo dicho anteriormente, produce fenómenos de separación de fases; en este caso, una rica en SiO_2 y otra u otras ricas en Li_2O y/o TiO_2 , según la proporción de TiO_2 añadida (63) (64). Se comprueba que a través de ese fenómeno se regula el proceso de cristalización.

Matusita y Tashiro, en una serie de trabajos (65) (66) (49) ensayan la acción de diversos óxidos, entre ellos del GeO_2 , del V_2O_5 y del P_2O_5 . Entre estos óxidos, es el último (P_2O_5) el más repetidamente ensayado (67) (68) (69). Se forma ortofosfato de litio que nuclea heterogeneamente la cristalización del disilicato. Se han obtenido así microestructuras muy finas que conllevan altas resistencias mecánicas.

En cuanto al Cr_2O_3 , su utilización ha sido frecuente en vidrios de silicato en general, pero en el caso concreto que nos ocupa lo ha sido sólo esporádicamente. Nath y Douglas (70) lo utilizan en proporción del 0,1% en vidrios que contienen Li_2O entre el 20 y el 40% mol. En este trabajo se busca, más que resultados prácticos, el estudio teórico del mecanismo de actuación del ión cromo que, según los autores, queda en uno u otro estado de oxidación según cual sea la composición del vidrio.

III.2. Vidrios y materiales vitrocrystalinos que contienen óxido de cadmio.

Siendo este óxido especialmente ensayado en el curso del trabajo que aquí se realiza, resulta necesario detenerse en la revisión de su participación en composiciones de los vidrios y materiales vitrocrystalinos obtenidos hasta hoy.

Existen pocos trabajos sobre vidrios en cuya composición interviene el óxido de cadmio.

El interés de estos materiales deriva de algunas propiedades concretas del cadmio que pueden hacerlos útiles como absorbentes de neutrones lentos y también como vidrios fototrópicos.

Se sabe que el sistema $\text{CdO}-\text{B}_2\text{O}_3$ presenta una zona de formación de vidrio por encima de los 900°C , existiendo inmiscibilidad líquido-líquido, a temperaturas superiores a 958°C , para contenidos de CdO superiores al 48% mol.

Izumitami y Asahara (71) han estudiado la influencia del TiO_2 en el fenómeno de separación de fases de vidrios de este sistema binario. Estos vidrios tienen el inconveniente de su inestabilidad frente a la humedad; para paliarla se estabilizan con SiO_2 .

Melnick y col. (72) han estudiado la zona de formación de vidrio en el sistema $\text{SiO}_2\text{-CdO-B}_2\text{O}_3$, logrando algunos materiales estables frente a la humedad y a la devitrificación. En estos ensayos se hace uso de pequeñas adiciones de F_2Ca , como fundente, y de Al_2O_3 , como homogeneizante. Se han estudiado particularmente sus aplicaciones en la industria nuclear.

Por su parte, Meiling (73) logra entre ellos, vidrios fototrópicos útiles, con pequeñas adiciones de cobre. El mecanismo de oscurecimiento de estos vidrios no es bien conocido; se piensa que el cadmio en un estado reducido (Cd^+) puede favorecer la absorción óptica. Vidrios de este sistema y del $\text{GeO}_2\text{-CdO-B}_2\text{O}_3$ han sido también estudiados por Caslavská y col. (74) los cuales se ocupan especialmente de la separación de fases que en ellos tiene lugar.

Vidrios del sistema $\text{PbO-CdO-B}_2\text{O}_3$ con adiciones de TiO_2 y de ZnO_2 han demostrado ser útiles en la absorción de neutrones lentos y también en la de rayos X y de rayos γ (75).

Se han logrado vidrios del sistema $\text{CaO-Gd}_2\text{O}_3\text{-CdO-B}_2\text{O}_3$ que, una vez molidos, han podido ser utilizados como fase dispersa en los componentes metálicos de control de reactores nucleares (75).

El sistema $\text{CdO-Bi}_2\text{O}_3$ constituye uno de los más estudiados entre los que contienen cadmio, tanto respecto a vidrios como a materiales vitrocrystalinos, porque ambos exhiben propiedades eléctricas interesantes. Han trabajado sobre él, por ejemplo, Levin y Roth (76), que logran obtener algunos vidrios ya a 730°C , y Janakirama (77). Este último autor obtiene vidrios transparentes de este sistema con adiciones entre el 0,5 y el 2% de SiO_2 y con el 5% de GeO_2 . Parece ser que los iones Bi^{3+} y Cd^{2+} forman la red vítrea, ambos en coordinación seis, quedando los intersticios ocupados por Si^{4+} ; se dice que el Si^{4+} distorsiona la red, actuando sobre los iones Bi^{3+} , que son muy polarizables.

En cuanto a materiales vitrocrystalinos se refiere, son varios también los sistemas estudiados. McMillan y Hodgson (78) han conseguido productos útiles para la absorción de neutrones lentos, a partir de vidrios de los sistemas $\text{CdO-In}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ y $\text{CdO-In}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$, utilizando proporciones en peso, de CdO del 60% y de In_2O_3 del 5%. Los materiales obtenidos poseen resistencias mecánicas a la flexión comprendidas entre los 70 y los 100 MN / m^2 y coeficientes de absorción y secciones eficaces para neutrones lentos superiores a los exhibidos por el acero al boro.

Janakirama (77) ha estudiado los sistemas: $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-CdO-SiO}_2$, $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-CdO-B}_2\text{O}_3$ y $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-CdO-GeO}_2$, en cuanto a la obtención de vidrios, a veces con separación de fases, pero

también en la referente a la de materiales vitrocrystalinos, que resultan poseer altos puntos de fusión, superiores a los 1400°C. El autor presenta como propiedades tecnológicas de los vitrocerámicos por él conseguidos (todos con cantidades muy bajas de SiO_2 , de B_2O_3 o de GeO_2), las siguientes constantes dieléctricas, entre 30 y 42; factores de disipación, entre 30×10^{-4} y 5×10^{-4} ; índices de refracción, entre 2,1 y 2,3 y densidades reales, entre 7 y 9 g/cm³.

Los resultados obtenidos hasta ahora permiten esperar de las investigaciones en este campo nuevos materiales que pueden ser realmente interesantes.

**IV. ALGUNAS APLICACIONES DE LOS VIDRIOS Y MATERIALES
VITROCRISTALINOS EN LA INDUSTRIA NUCLEAR.**

IV. ALGUNAS APLICACIONES DE LOS VIDRIOS Y MATERIALES VITROCRISTALINOS EN LA INDUSTRIA NUCLEAR.

La utilidad fundamental de estos materiales en la citada industria deriva de la posibilidad de que algunos de ellos pueden actuar como absorbentes de neutrones térmicos. Esta propiedad les hace útiles en la fabricación de materiales protectores biológicos, en la de barras de control y como venenos de combustible. Frente a los materiales cerámicos tienen la ventaja de su mayor versatilidad de composición.

Recordemos que la función de las barras de control es la de regular el flujo neutrónico que ha de producir la reacción nuclear. Basados en el mismo mecanismo, los venenos regulan el poder de fisión del combustible nuclear; con este fin se han empleado, por ejemplo, vidrios y materiales vitrocrystalinos de los sistemas CdO-PbO-SiO_2 ; $\text{CdO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$; $\text{PbO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ (75). Como materiales de protección biológica son especialmente utilizados los vidrios, fundamentales en la construcción de ventanas protectoras. Entre ellos son los más empleados, como es bien sabido, los vidrios de plomo.

Es interesante, por otra parte, el estudio de la acción de la irradiación nuclear en cualquier tipo de materiales y, particularmente, en el que aquí nos ocupa. Interesa estudiar detenidamente la variación de sus propiedades tecnológicas, entre otras cosas porque en casos determinados, la irradiación puede constituir un medio de mejorarlas.

Digamos que de lo que se acaba de exponer, el apartado que más puede interesarnos, teniendo en cuenta los materiales que en este trabajo se obtienen y estudian, es la utilización de materiales diversos como barras de control. Son varios los productos que se usan con este fin, la mayor parte de ellos metálicos. Pueden citarse diversas aleaciones tales como la formada por cadmio y plata, con proporciones de cadmio entre el 30 y el 40%, la constituida por cadmio, plata e indio, con un 80% de cadmio, las formadas por aluminio y CB y cobre y CB, etc., siendo el producto metálico más utilizado hasta hoy el acero al boro.

En los últimos años se ha propuesto con igual fin la utilización de diversos vitrocrystalinos. Así McMillan y Hodgson (78) estudian y proponen materiales de los sistemas: $\text{CdO-In}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ y $\text{CdO-In}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$. En el caso de varios de los materiales citados y, por supuesto, en el de todos los vitrocrystalinos, las barras obtenidas a partir de ellos deben ir encapsuladas convenientemente. El material más utilizado en la obtención de estas vainas es el acero inoxidable.

Cuando, como es en nuestro caso, el material debe encapsularse, será preciso que cumpla determinadas condiciones específicas. Así, la barra, que deberá estar en compresión respecto a la vaina, es preciso que posea mayor coeficiente que la citada protección. Si ésta se construye de acero inoxidable ($\alpha_{20-500^\circ\text{C}} = 180 \times 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$) el coefi-

ciente de dilatación del absorbente neutrónico debe poseer un valor inferior a éste, habiéndose podido comprobar que no es conveniente que sea inferior a $90 \times 10^{-7} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$. Debe el material cumplir además otras especificaciones, tales como no sufrir deterioro hasta temperaturas de unos 700°C ni tener posibilidad de reacción con el material encapsulante.

IV.1. Absorción de neutrones térmicos o lentos.

Puesto que es esta acción el fundamento de las aplicaciones a que aquí nos referimos, vamos a detenernos en la consideración de algunos de sus aspectos.

Se sabe que la transmisión de neutrones de una cierta energía por un material dado viene expresada por la ley:

$$\phi(z) = \phi(0) e^{-\Sigma z} \quad [1]$$

en la que $\phi(0)$ es el flujo del haz incidente de neutrones, $\phi(z)$ es el del haz que emerge, siendo Σ la sección eficaz macroscópica o coeficiente de absorción o atenuación y z el espesor del material (72).

En un sistema de varios componentes, como es un vidrio, la ecuación [1] toma la forma:

$$\phi(z) = \phi(0) e^{-\rho z \sum_i (f_i \mu_i)} \quad [2]$$

en donde ρ es la densidad del material en g/cm^3 y $\sum_i f_i \mu_i$

es la suma de los productos de la fracción en peso de cada componente f_i por el coeficiente de absorción másica μ_i de cada componente.

Siendo $\mu_i = \frac{N \sigma_i}{W_i}$ [3] en donde N es el número de Avogadro ($6,023 \times 10^{23}$ átomos por gramo fórmula peso), W_i es el peso atómico y σ_i es la sección transversal eficaz de captura de neutrones por cada componente. Esta sección eficaz se expresa en barns, siendo 1 barn equivalente a 10^{-24} cm²/núcleo. Si se sustituye la expresión [3] en la [2] y se iguala la [2] que resulta con la [1] se llega a que:

$$\Sigma = \rho N \sum_i \left(\frac{f_i \sigma_i}{W_i} \right) \quad [4]$$

que es la expresión que permite calcular la sección eficaz macroscópica o coeficiente de absorción para un material constituido por varios elementos como es el caso de los vidrios y materiales vitrocrystalinos.

Es posible que se quiera relacionar el poder de absorción de un vidrio con el de un elemento que entre a formar parte de él, tal como el cadmio. Entonces puede acudirse a la expresión:

$$\sum_{\text{vidrio}} z_{\text{vidrio}} = \sum_{\text{Cd}} z_{\text{Cd}}$$

de la cual se obtiene:

$$z_{\text{Cd}} = \frac{\sum_{\text{vidrio}}}{\sum_{\text{Cd}}} \cdot z_{\text{vidrio}}$$

Si hacemos $Z_{\text{vidrio}} = 1$, se verifica:

$$Z_{\text{Cd}} = \frac{\sum \text{vidrio}}{\sum \text{Cd}}$$

A este espesor Z_{Cd} es al que se le llama "equivalente en cadmio del vidrio" y es el espesor de cadmio a que equivale, en cuanto a poder de absorción neutrónica, una unidad de espesor del vidrio. Este concepto se maneja normalmente al hablar de la propiedad que nos ocupa en los materiales que la poseen.

IV.2. Efectos de la irradiación neutrónica sobre los vidrios y materiales vitrocrystalinos.

La acción de este tipo de irradiación es, como en cualquier material, muy diversa y merecería una atención mucho mayor que la que aquí pueda dársele. En términos generales podría decirse que la acción sobre vidrios y materiales cerámicos y vitrocerámicos es intermedia entre la producida sobre plásticos y sobre metales. El autor de este trabajo ha realizado una extensa revisión sobre este tema (79).

En cuanto a la cristalización de los vidrios, parece que en muchos casos es favorecida por la irradiación neutrónica. Así lo demuestran, por ejemplo, los estudios llevados a cabo por Sirahiddinov y col. (80) en el sistema $\text{Li}_2\text{O}-\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$.

En materiales ya cristalizados Brekhovskih (81-83) ha observado efectos de distorsión de la red e incluso la

existencia de recristalizaciones, aunque los efectos mejor observados son los sufridos por la fase vítrea; en ella se observa en ocasiones la formación de grietas y en otras su difuminación o su suturación, seguramente por re blandecimientos locales.

Naturalmente, junto a la modificación de la estructura, la radiación provoca en muchos casos la variación de propiedades tecnológicas del producto. En materiales del sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ se han observado cambios apreciables en su densidad y también en su coeficiente de dilatación térmica. Así, cuando uno de estos materiales con $\alpha_{20-700^\circ\text{C}} = 93 \times 10^{-7} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ es irradiado con dosis de 10^{19} n/cm^2 alcanza un coeficiente de dilatación en el mismo margen de temperaturas, de $121 \times 10^{-7} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$. En estos mismos materiales se ha observado una disminución de su microdureza en la superficie y un aumento en el interior, que es similar al producido por tratamiento térmico.

En cuanto a la resistencia mecánica, el efecto sobre la estructura a que antes nos referíamos, debe reflejarse negativamente en dicha resistencia y así ocurre que en muchos casos la irradiación lleva consigo una disminución de los valores alcanzados por esa propiedad.

Parece ser, por otra parte, que las propiedades más sensibles a la irradiación son las eléctricas: conductividad, constante dieléctrica y tangente de pérdidas. Así, por ejemplo, se ha comprobado por Paymal (84) que la conductividad aumenta en vidrios Pyrex, de plomo o de boro-

silicato con irradiaciones de dosis débiles. Sucede lo contrario cuando se irradia un vidrio previamente templado.

Es de notar que los efectos producidos por la irradiación en las diversas propiedades de un material no desaparecen con el tiempo, pero sí lo hacen o al menos se atenúan por efecto de la elevación de la temperatura. Así, cuando interesa que el material vuelva o se aproxime a su estado primitivo, después de irradiado, es frecuente someterle a un tratamiento térmico que podría llamarse de "curado".

V. JUSTIFICACION DEL TRABAJO.

V. JUSTIFICACION DEL TRABAJO.

En este trabajo se intenta fundamentalmente obtener nuevos vidrios y materiales vitrocrystalinos con cadmio, elemento con propiedades interesantes sobre todo en orden a su utilización en la industria nuclear.

Se sabe que el cadmio posee buenas propiedades dieléctricas y elevada capacidad de absorción de neutrones térmicos (2500 barns). A causa de esta última propiedad es frecuente el uso del cadmio o de aleaciones con cadmio en barras de control; pero este elemento tiene un punto de fusión bajo por lo que es interesante poderlo emplear formando parte de alguno de sus compuestos en vidrios o en materiales cerámicos. El óxido de cadmio como componente de las pastas cerámicas, presenta el inconveniente de su volatilidad; en cambio, puede formar parte de composiciones vítreas en proporciones elevadas, ya que en el proceso a que éstas se someten, las volatilizaciones son menores por la velocidad con que ocurren las reacciones de formación de vidrio. Para intentar obtener, además de vidrios, los materiales más próximos a los cerámicos, los vitrocrystalinos, introducimos el óxido de litio, cuyo catión, como se sabe, con su alta intensidad de campo, favorece la cristalización en los vidrios que lo contienen.

Como no existe diagrama de fases del sistema $\text{Li}_2\text{O}-\text{CdO}-\text{SiO}_2$, los primeros ensayos los realizamos sobre el parcial $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$. Los resultados obtenidos de ellos, la observación de diagramas de sistemas próximos y algunos razona-

mientos de tipo teórico, nos conducen a programar otra serie de ensayos con composiciones ya dentro del sistema $\text{Li}_2\text{O}-\text{CdO}-\text{SiO}_2$.

Varios de los materiales obtenidos son finalmente estudiados, unos como tales vidrios y otros como punto de partida para la consecución de los correspondientes materiales vitrocrystalinos.

En los vidrios del sistema $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ realizamos un de tenido estudio de los fenómenos de separación de fases y de cristalización. Ensayamos el efecto sobre ambos fenómenos de agentes nucleantes tales como el V_2O_5 , MnO_2 y Cr_2O_3 muy raramente utilizados en este sistema con anterioridad.

El estudio de separación de fases se hace en cuanto al fenómeno en sí y su influencia en las propiedades del vidrio que lo presenta, y en cuanto a su acción sobre el proceso de cristalización del mismo. El fenómeno se cuantifica realizando las medidas con un contador automático de imagen, sobre un número suficiente de microfotografías electrónicas.

Las experiencias llevadas a cabo en este trabajo pueden contribuir a aclarar extremos aún confusos referentes a los procesos de separación de fases y de cristalización en determinados vidrios del sistema $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$; pueden proporcionar información básica sobre las composiciones más significativas de la zona de formación de vidrio en el sistema $\text{Li}_2\text{O}-\text{CdO}-\text{SiO}_2$; pueden, en fin, ser la base para la

obtención de nuevos vidrios, y materiales vitrocrystalinos con cadmio, de interés concreto en la industria nuclear. En ella pueden ser útiles no sólo como posibles materiales de protección biológica sino también como materiales de control o como venenos del combustible nuclear.

VI. PARTE EXPERIMENTAL.

VI. PARTE EXPERIMENTAL.

VI.1. MATERIALES.

VI.1.1. Materiales del sistema $\text{Li}_2\text{O-SiO}_2$.

Se eligen para su estudio cuatro composiciones de este sistema, situadas en la zona del correspondiente diagrama de fases en la que puede esperarse la formación de vidrios con menores puntos de fusión (fig. 5). Las composiciones elegidas aparecen en la Tabla I.

En estas composiciones el Li_2O se ha introducido en forma de CO_3Li_2 puro de la marca F.E.R.O.S.A. y la sílice como arena de Boñar, previamente molida en molino de bolas durante 24 horas. La arena de Boñar es un producto cuarcítico prácticamente puro sin apenas óxidos de hierro.

Las mezclas, perfectamente homogeneizadas se han sometido al proceso de fusión en horno eléctrico de resistencia de Pt-Rh a 1400°C , durante 2 horas. Los fundidos han sido colados en molde de latón previamente calentados a 300°C . Se han realizado tres fusiones y moliendas sucesivas para lograr la máxima homogeneidad en los vidrios obtenidos.

Para conocer el % de Li_2O que ha podido volatilizarse en la fusión de cada vidrio se ha llevado a cabo un análisis químico de Li_2O y SiO_2 de los vidrios originales, una vez obtenidos. En la misma Tabla I se recogen los resultados de estos análisis.

Como estos vidrios se han fundido en crisol de Pt la única contaminación que presentan proviene de las materias

T A B L A I

COMPOSICIONES DE LA MEZCLA FUNDIDA Y DE LOS CORRESPONDIENTES VIDRIOS DEL SISTEMA

 $\text{Li}_2\text{O-SiO}_2$ SIN AGENTES NUCLEANTES

Composición	Composición introducida (mezcla)				Composición analizada (vidrio)			
	% mol		% peso		% mol		% peso	
	Li_2O	SiO_2	Li_2O	SiO_2	Li_2O	SiO_2	Li_2O	SiO_2
C-I	26,0	74,0	15,0	85,0	24,67	75,33	13,50	82,46
C-II	30,0	70,0	17,6	82,4	28,59	71,41	16,00	79,84
C-III	34,0	66,0	20,4	79,6	32,53	67,47	18,50	76,83
C-IV	37,0	63,0	22,6	77,4	35,19	64,81	20,50	75,47

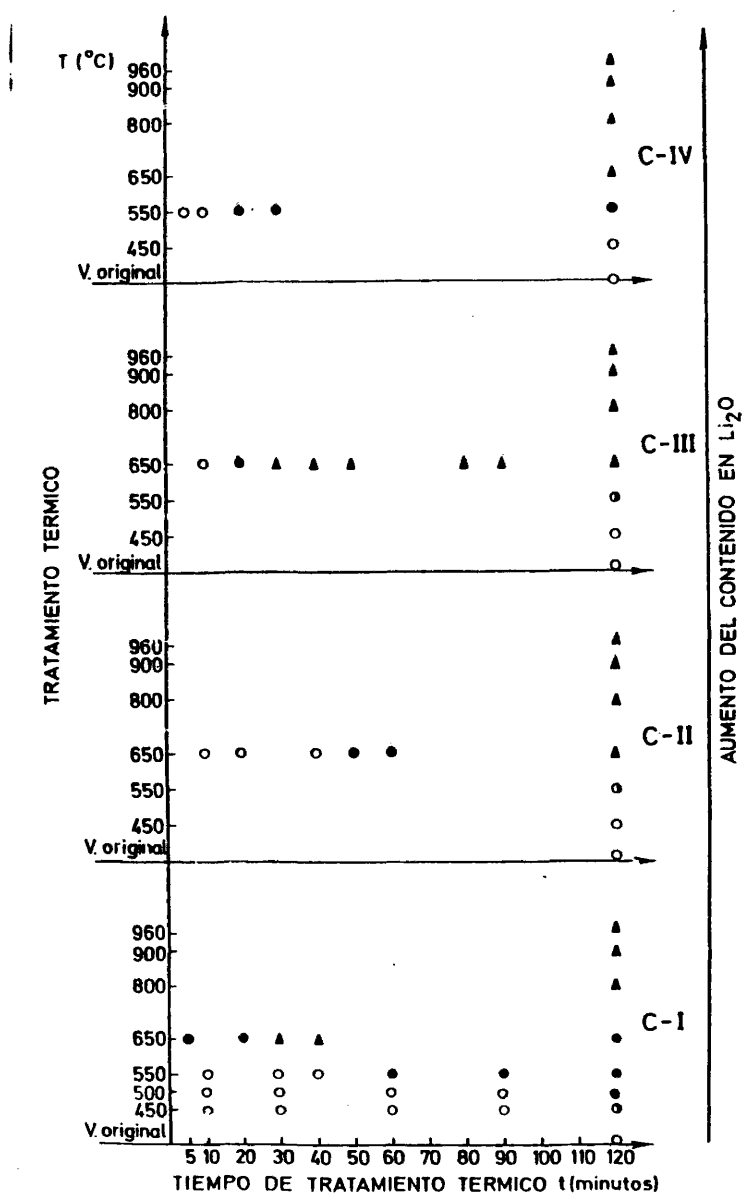
primas o de la molienda de la sílice. Por esta razón se ha realizado el análisis químico de las impurezas del vidrio C-III, obteniéndose: % Fe_2O_3 = 0,14 ; % Al_2O_3 = 1,16; % (CaO+MgO) = 1,09 ; % Na_2O = 0,10 ; % K_2O = 0,06 y % de pérdida por calcinación = 0,48. Como puede verse, los contenidos más significativos son los de Al_2O_3 y los de alcalinotérreos que proceden del molino de bolas empleado al moler la sílice.

Los materiales así conseguidos, en parte se han reservado para su posterior estudio y en parte han sido sometidos a procesos térmicos, durante tiempos diversos, a temperaturas de 450, 550, 650, 800, 900 y 960°C. Estos tratamientos se han llevado a cabo en horno eléctrico tubular de resistencia de kantal, enfriando los productos por congelación brusca al aire. En las figs. 8 y 9 se indican el aspecto de cada uno de los materiales obtenidos y sobre los cuales se realizan los ensayos a que hacemos referencia más adelante.

Además de estas composiciones se preparan otras con los siguientes agentes nucleantes: V_2O_5 , Cr_2O_3 y MnO_2 .

Unos ensayos previos han puesto de manifiesto que cantidades de Cr_2O_3 inferiores al 1% (mol) provocan cristalización incluso en el colado del vidrio (Tabla II).

A la vista de ellos se incorpora el V_2O_5 y el MnO_2 en la proporción del 1% y el Cr_2O_3 en la del 0,1%. Las composiciones así preparadas aparecen en la Tabla III. En ellas, el V_2O_5 utilizado es el óxido para análisis químico del



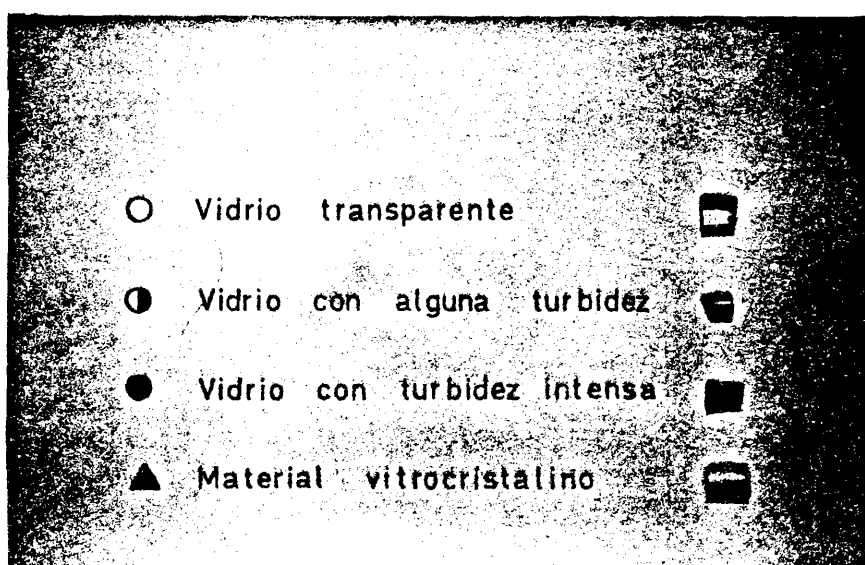


Fig. 9.-Aspecto de los materiales a que se refiere la Fig. 8.

T A B L A II
COMPOSICIONES DE VIDRIO PREPARADAS A PARTIR DE LA C-I, VARIANDO EL % DE Cr_2O_3 , COMO AGENTE NUCLEANTE

COMPOSICION	% mol			% peso			Material Resultante
	Li_2O	SiO_2	Cr_2O_3	Li_2O	SiO_2	Cr_2O_3	
C-I 0,5 Cr	27,29	72,65	0,05	14,90	84,95	0,15	Vidrio Transp. Verde
C-I 1 Cr	27,21	72,69	0,10	14,83	84,88	0,29	" " "
C-I 3 Cr	27,10	72,58	0,30	14,70	84,36	0,87	" " "
C-I 6 Cr	27,07	72,34	0,60	14,61	83,66	1,73	" Opal
C-I Cr	26,73	72,27	1,00	14,29	82,81	2,90	" Opaco

T A B L A III

COMPOSICIONES DE LOS VIDRIOS ESTUDIADOS DEL SISTEMA $\text{Li}_2\text{O-SiO}_2$, CON AGENTES NUCLEANTES

COMPOSICIONES	mol %					peso %				
	Li_2O	SiO_2	V_2O_5	Cr_2O_3	MnO_2	Li_2O	SiO_2	V_2O_5	Cr_2O_3	MnO_2
C-I-V	25,74	73,26	0,99	---	--	13,61	82,99	3,40	--	--
C-I-Cr	25,97	73,93	--	0,099	--	14,04	85,67	--	0,29	--
C-I-Mn	25,74	73,26	--	--	0,99	13,85	84,49	--	--	1,66
C-II-V	29,70	69,31	0,99	--	--	16,08	80,43	3,48	--	--
C-II-Cr	29,97	69,93	--	0,099	--	16,62	83,08	--	0,30	--
C-II-Mn	29,70	69,31	--	--	0,99	16,38	81,92	--	--	1,70
C-III-V	33,66	65,35	0,99	--	--	18,69	77,74	3,57	--	--
C-III-Cr	33,97	65,93	--	0,099	--	19,32	80,37	--	0,31	--
C-III-Mn	33,66	65,35	--	--	0,99	19,04	79,22	--	--	1,74
C-IV-V	36,63	62,38	0,99	--	--	20,73	75,63	3,64	--	--
C-IV-Cr	36,96	62,94	--	0,099	--	21,44	78,25	--	0,31	--
C-IV-Mn	36,63	62,38	--	--	0,99	21,13	77,10	--	--	1,77

Riedel de Haën A.G. Seelze-Hannover, el Cr_2O_3 es el producto, también para análisis de UCB, y el MnO_2 es un material natural con una pureza del 60 al 70% de Panreac.

Los vidrios obtenidos se someten a tratamientos térmicos, a temperaturas de 450, 550, 600 y 650°C. En la figura 10 se indica el aspecto de cada uno de los materiales obtenidos con agentes nucleantes.

VI.1.2. Materiales del sistema $\text{Li}_2\text{O}-\text{CdO}-\text{SiO}_2$.

Como el estudio de este sistema no ha sido abordado con anterioridad, no disponiendo por tanto del correspondiente diagrama de fases, hemos comenzado por preparar 29 composiciones para sondear la zona de formación de vidrio. Son éstas las que se recogen en la Tabla IV.

En ellas el Li_2O se ha incorporado en forma de CO_3Li_2 , para análisis químico de F.E.R.O.S.A., el CdO como tal óxido químicamente puro de la marca FISHER y el SiO_2 , como arena muy fina de Fontaineblau, prácticamente exenta de hierro, tratada del modo usual.

Los componentes se han mezclado en las proporciones convenientes en cada caso, en un mezclador de rótula y las mezclas se han fundido a 1300°C en hornos de Kantal fabricados por nosotros mismos. Los vidrios obtenidos han sido recogidos para eliminar tensiones, introduciéndolos en un horno a 450°C y dejándoles enfriar lentamente a una velocidad de 3°C/min. y luego a una velocidad de 6°C/min. En los vidrios así obtenidos pudo comprobarse, mediante

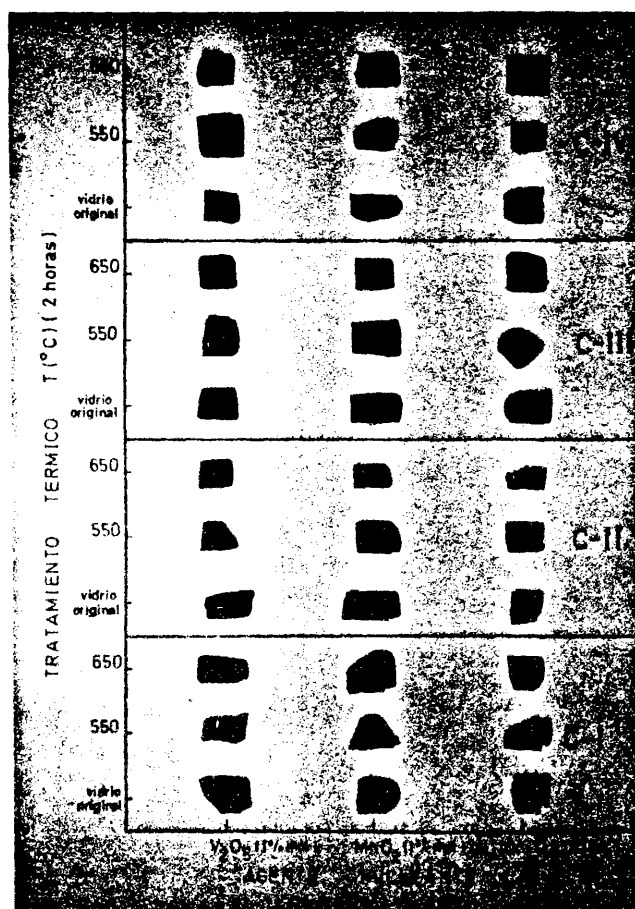


Fig. 10.- Aspecto de los materiales obtenidos a partir de vidrios de $\text{H}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ con agentes nucleantes.

TABLA IV

COMPOSICIONES FUNDIDAS DEL SISTEMA $\text{Li}_2\text{O}-\text{CdO}-\text{SiO}_2$

Composiciones	mol %						peso %						Material obtenido
	Li_2O	K_2O	CdO	SiO_2	V_2O_5	MnO_2	Li_2O	K_2O	CdO	SiO_2	V_2O_5	MnO_2	
A-1	19,6		6,9	73,5			10	15	75				Vidrio transparente
A-2	21,3		14,9	63,8			10	30	60				" "
A _K -2	17,5	1,4	15,4	65,7			8	2	30	60			" "
AB-2	17,5	1,4	15,4	65,7	1,0		8	2	30	60	2,8*		" amarillo
AM-2	17,5	1,4	15,4	65,7		1,0	8	2	30	60		1,3*	" violeta
A-3	22,5		21,1	56,4			10	40	50				" transparente
A _K -3	18,6	1,5	21,8	58,1			8	2	40	50			" "
AB-3	18,6	1,5	21,8	58,1	1,0		8	2	40	50	2,6*		" amarillo gris
AM-3	18,6	1,5	21,8	58,1		1,0	8	2	40	50		1,2*	" violeta
A-4	24,0		28,0	48,0			10	50	40				" transparente
A-5	25,6		36,0	38,4			10	60	30				" amarillo
A _K -5	21,2	1,7	37,3	39,8			8	2	60	30			" "
AB-5	21,2	1,7	37,3	39,8	1,0		8	2	60	30	2,3*		" amarillo oscuro
AM-5	21,2	1,7	37,3	39,8		1,0	8	2	60	30		1,1*	" violeta
A-6	12,8		29,8	57,4			5	50	45				" transparente
A-7	27,5		45,1	27,4			10	70	20				" "
A-8	34,9		4,1	61,0			20	10	70				" "
A-9	38,5		13,5	48,0			20	30	50				" "
A-10	42,8		25,1	32,1			20	50	30				" "
A-11	48,2		3,7	48,1			30	10	60				" "
A-12	52,6		12,3	35,1			30	30	40				" "
A-13	58,0		22,7	19,3			30	50	20				" opal
A-14	59,4		3,5	37,1			40	10	50				" transparente
A-15	10,0		4,7	85,3			5	10	85				No funde
A-16	18,6		2,2	79,2			10	5	85				" "
A-17	9,8		2,3	87,9			5	5	90				" "
A-18	71,8		6,7	21,5			50	20	30				" "
A-19	67,4		15,8	16,8			40	40	20				" "
A-20	61,8		7,2	31,0			40	20	40				" "
A-21	64,5		11,3	24,2			40	30	30				" "
A-22	70,5		20,7	8,8			40	50	10				" "
A-23	34,1		2,0	63,9			20	5	75				Vidrio transparente
A-24	47,2		1,8	51,0			30	5	65				No funde
A-25	55,2		33,7	11,1			25	65	10				" "
A-26	31,1		54,4	14,5			10	80	10				Vidrio amarillo
A-27	78,8		13,8	7,4			50	40	10				No funde
A-28			10,5	89,5				20	80				" "
A-29			65,2	34,8				80	20				" "

* El % mol de nucleante se añade sobre el 100% de la mezcla sin nucleante; por tanto, el % peso de cada componente sobre el total es un poco más bajo.

un polariscopio, que las tensiones quedaban reducidas a 200 nm.

Entre las composiciones que han dado vidrio se han elegido las denominadas: A-2; A-3; A-4; A-5; A-6 y A-7 para realizar en ellas unos primeros ensayos de los vidrios como tales y de su comportamiento frente al fenómeno de cristalización.

Estas composiciones han sido seleccionadas porque interesa disponer de vidrios originales totalmente transparentes, obtenidos en el margen de temperaturas alcanzables en las condiciones normales de nuestro trabajo. En este sentido, interesan composiciones con contenidos en Li_2O relativamente bajos, para evitar cristalizaciones prematuras, y altos de CdO para favorecer la fusión.

Como en el caso del sistema $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$, los vidrios conseguidos de las composiciones pertenecientes al $\text{Li}_2\text{O}-\text{CdO}-\text{SiO}_2$, se han reservado en parte para su posterior estudio y, en parte han sido sometidos a tratamientos térmicos, durante tiempos diversos (2, 3 y 4 horas), a 450, 550, 650 y 700°C. En la fig. 11 se indica el aspecto externo de los materiales así obtenidos con las composiciones A-2, A-3, A-4, A-5 y A-6.

En ocasiones, a una misma apariencia externa corresponden características bien distintas en sus superficies de fractura; así a materiales igualmente coloreados y opacos corresponden texturas cristalinas homogéneas o heterogéneas, a veces con zonas aisladas de material sin

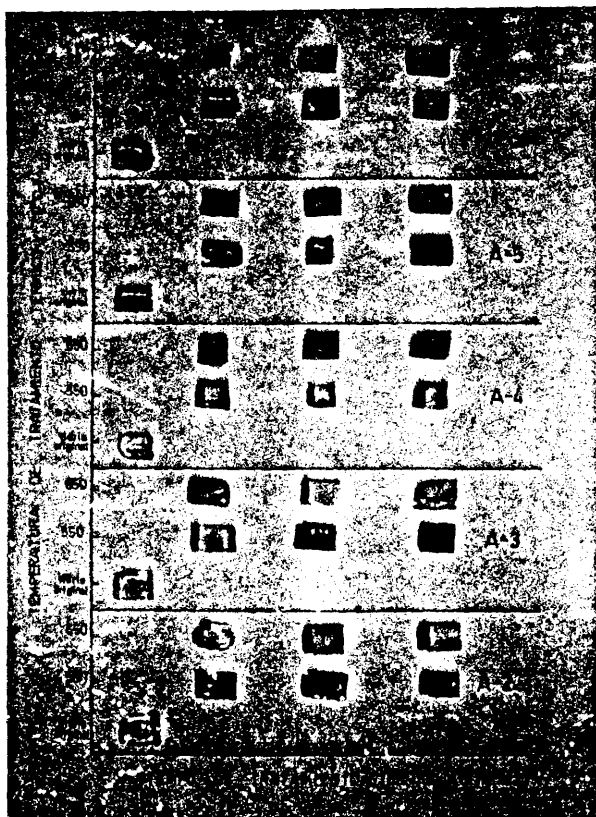


Fig. 11.- Aspecto de los materiales obtenidos a partir de vidrios del sistema $\text{Li}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$.

cristalizar. En muchos de estos productos puede observarse con claridad el crecimiento cristalino desde la superficie, en dirección perpendicular a ella.

A la vista de los resultados obtenidos en un primer estudio por difracción de rayos X sobre todos los materiales con cadmio indicados, se han elegido las composiciones A-2, A-3 y A-5 para realizar en los vidrios y materiales vitrocristalinos obtenidos a partir de ellas, todas las determinaciones fisicoquímicas y tecnológicas programadas en este trabajo y de las que luego se hablará.

Por otra parte, se han preparado algunas composiciones modificando ligeramente las anteriores por adición de pequeñas cantidades de K_2O y los mineralizadores V_2O_5 y MnO_2 (Tabla IV), ampliando luego a los productos correspondientes las determinaciones fisicoquímicas y tecnológicas realizadas en las anteriores. El aspecto externo de algunos de estos materiales queda reflejado en la fig. 12.

VI.2. METODOS.

VI.2.1. Métodos fisicoquímicos.

VI.2.1.1. Análisis químico.

Se ha llevado a cabo un análisis químico de Li_2O y SiO_2 en los vidrios del sistema Li_2O-SiO_2 que no llevan incluidos agentes nucleantes. El objeto de este análisis ha sido conocer hasta qué punto la volatilización del Li_2O desvía la composición del vidrio obtenido de la teórica formulada.

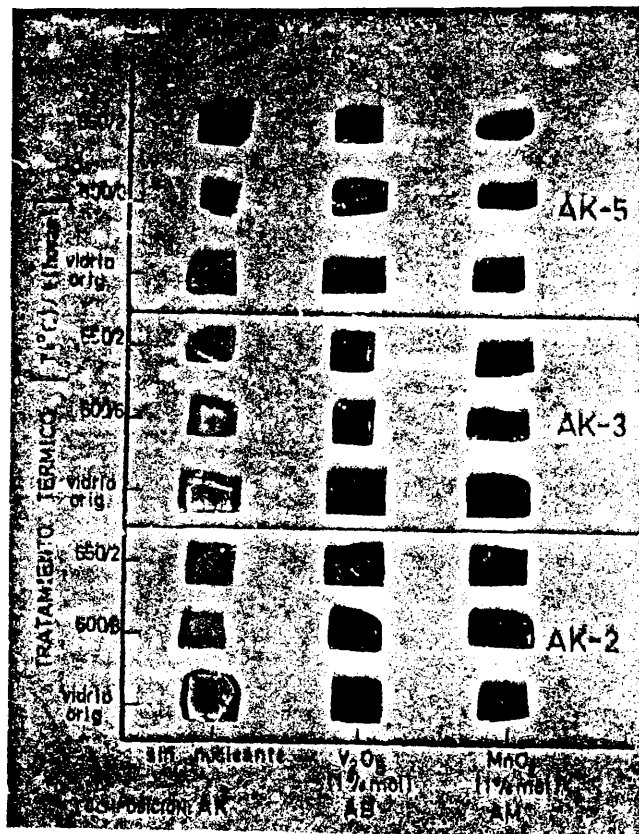


Fig. 12.- Aspecto de los materiales obtenidos a partir de vidrios del sistema $\text{Li}_2\text{O}-\text{CdO}-\text{SiO}_2$ con inclusión de K_2O y de los agentes nucleantes V_2O_5 y MnO_2 .

En el caso de vidrios del sistema $\text{Li}_2\text{O}-\text{CdO}-\text{SiO}_2$ interesa conocer el alcance de las volatilizaciones de Li_2O y CdO en la fusión.

Los distintos elementos se han determinado con los métodos siguientes:

El Li_2O y demás óxidos alcalinos por fotometría de llama empleando un espectrofotómetro Eppendorf con llama butano-aire.

La sílice por gravimetría previa doble insolubilización clorhídrica y posterior purificación fluorhídrica.

Los demás elementos: Cadmio, aluminio, hierro, calcio y magnesio por espectrofotometría de absorción atómica con un aparato Perkin-Elmer modelo 305. La gran sensibilidad de esta técnica para el cadmio ha perjudicado relativamente su determinación por ser las concentraciones de este elemento elevadas en los vidrios analizados. Sin embargo, hay que hacer notar que en todo momento se han obtenido resultados reproducibles.

VI.2.1.2. Difracción de rayos X.

El análisis cualitativo por difracción de rayos X de los materiales estudiados en este trabajo, se ha realizado por el método de polvo, en un difractómetro Phillips con contador Geiger-Müller. Se ha empleado para ello la radiación K_α de cobre y registro gráfico, con unas condiciones de 40 KV y 20 mA y velocidad de exploración de 2°C/min.

La determinación cuantitativa de las fases identificadas se ha efectuado siempre por el método de Klug y Alexander o del patrón interno (85) menos en los casos en que el contenido en cuarzo es tan pequeño que ha parecido conveniente usar el de Coppeland y Bragg (86).

Como se sabe, para llevar a cabo el análisis cuantitativo por los métodos citados, es preciso disponer de los compuestos puros correspondientes.

Como, a excepción del cuarzo, no pueden adquirirse los compuestos existentes en estas muestras (metasilicatos de litio y de cadmio y disilicato de litio), se han sintetizado éstos en el laboratorio por vía cerámica. El modo concreto de cómo han sido obtenidos será descrito más adelante.

En el método de Klug y Alexander se ha utilizado F_2Ca como patrón interno. En este método hay que comenzar por construir las correspondientes curvas patrón. Para ello, en todos los casos, se ha comenzado por preparar mezclas con las composiciones siguientes:

<u>Compuestos a valorar + Vidrio</u>	
20	80
40	60
60	40
80	20
100	0

A estas mezclas se les ha adicionado fluoruro cálcico en proporción del 10%.

Como vidrio diluyente, siempre convenientemente pulverizado se emplean mezclas de vidrios de los sistemas $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ ó $\text{Li}_2\text{O}-\text{CdO}-\text{SiO}_2$, según el compuesto a valorar y el material de que éste forma parte.

Las mezclas se homogeneizan con acetona, tres veces hasta sequedad, en mortero de ágata.

El difractómetro de rayos X para llevar a cabo estas determinaciones, ha trabajado en las condiciones siguientes: tiempo de exploración, 10 s; velocidad de exploración, 0,25°C/min; cuentas por segundo, 4×10^3 ; intensidad, 20 mA; tensión, 40 KV.

En este estudio se han elegido las siguientes líneas de difracción, para efectuar en ellas las correspondientes medidas de intensidad:

- En el metasilicato de litio ($\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$), las de longitudes, 2,72 Å ($2\theta \simeq 32,90^\circ$) y 4,70 Å ($2\theta \simeq 18,86^\circ$).
- En el disilicato de litio ($\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$), las de longitudes 2,40 Å ($2\theta \simeq 37,44^\circ$), 3,74 Å ($2\theta \simeq 23,76^\circ$) y 5,39 Å ($2\theta \simeq 16,44^\circ$).
- En el metasilicato de cadmio ($\text{CdO} \cdot \text{SiO}_2$), la de 2,88 Å ($2\theta \simeq 31,04^\circ$).
- En el cuarzo (SiO_2), la de 3,34 Å ($2\theta \simeq 26,68^\circ$).

La línea seleccionada del F_2Ca es la de 1,93 Å ($2\theta \simeq 47,04^\circ$).

Para obtener las curvas patrón se calcula, para cada composición, el valor de R, según la expresión:

$$R = \frac{H_M \cdot W_M}{H_F \cdot W_F}$$

en la que, H_M y W_M son la altura y la paralela media del pico del compuesto cristalino cuya curva patrón se intenta trazar y H_F y W_F , los valores de estas magnitudes correspondientes al pico del F_2Ca .

La curva patrón se traza llevando estos valores a ordenadas y las concentraciones del compuesto a abscisas. Los puntos se ajustan por mínimos cuadrados.

Hechas luego las oportunas mezclas de las muestras problema con F_2Ca (al 10%), se "barren" los mismos picos de los compuestos a valorar y el del patrón interno; se halla la relación R anterior; se lleva su valor a ordenadas y, a través de la curva patrón correspondiente, se lee en abscisas la concentración buscada del compuesto problema en el material estudiado. El error del método es del 1%.

En la fig. 13 se recogen las curvas patrón obtenidas para aplicar este método.

El método de Coppeland y Bragg se ha utilizado para la determinación del cuarzo cuando éste existe en proporciones bajas, como es el caso de los materiales del sistema $Li_2O-CdO-SiO_2$ aquí obtenidos.

De acuerdo con él, se ha operado como sigue:

Las muestras a analizar se han mezclado, haciendo uso como antes de la acetona, con cantidades crecientes de cuarzo. En las mezclas resultantes se han barrido y medido la línea de $3,34 \text{ \AA}$ ($2\theta \simeq 26,68^\circ$) del cuarzo y la de $4,70 \text{ \AA}$ ($2\theta \simeq 18,86^\circ$) del metasilicato de litio, elegida aquí como referencia. La relación R de áreas obtenida para cada una

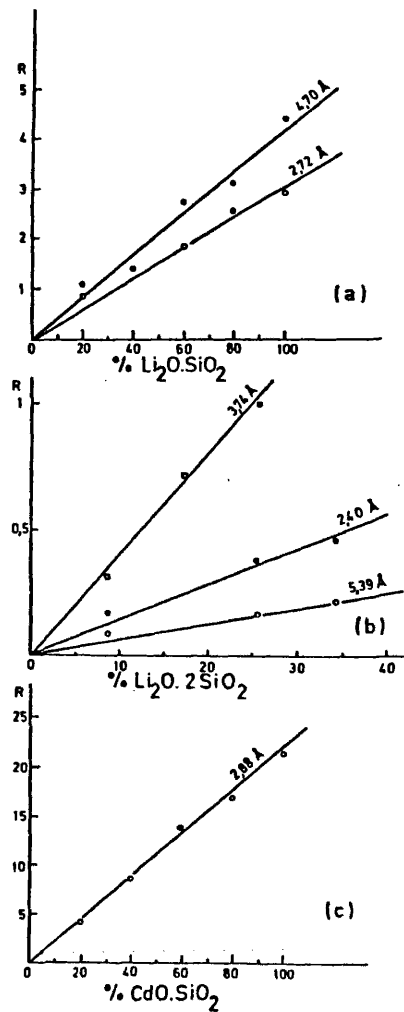


Fig. 13.- Curvas patrón para la determinación cuantitativa por difracción de rayos X de las fases cristalinas: $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$, $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ y $\text{CdO} \cdot \text{SiO}_2$.

de ellas es llevada a ordenadas, poniendo en abscisas los valores de los tantos por cientos de cuarzo añadidos. Así, después de hecho el oportuno ajuste por mínimos cuadrados, se obtiene una recta que intercede con el eje de ordenadas.

Se sabe que R se relaciona con la concentración de sílice cristalina en la muestra problema Xi y con la proporción adicionada ϵ_i por la expresión:

$$R = f(X_i + \epsilon_i)$$

Extrapolando la recta obtenida en estas determinaciones hasta su intersección con el eje de abscisas, se obtendrá un valor que es el de sílice cristalina que la muestra contiene. El error de este método se considera ser menor del 5%.

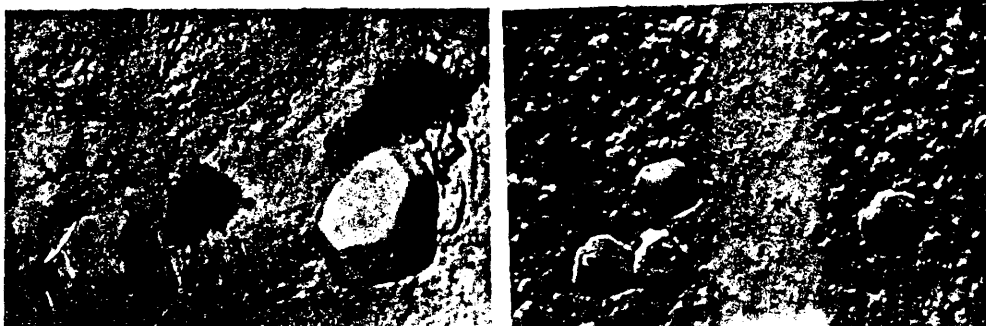
Por vía cerámica se han sintetizado los compuestos mayoritarios formados en el tratamiento térmico de los vidrios aquí considerados: el metasilicato de litio ($\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$), el disilicato de litio ($\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$) y el metasilicato de cadmio ($\text{CdO} \cdot \text{SiO}_2$). Algunos de los campos observados por MET de réplica directa de polvo de los productos sintetizados aparecen en la fig. 14.

VI.2.1.3. Microscopía electrónica.

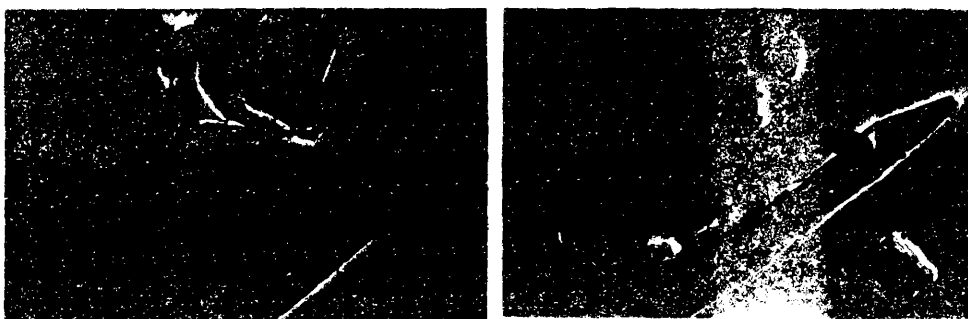
Las observaciones por microscopía electrónica de transmisión (MET) se han llevado a cabo en un microscopio electrónico de transmisión Siemens modelo 51 y en un Phillips EM-300. El estudio se ha efectuado en algu-



CdO.SiO_2



$\text{Li}_2\text{O.SiO}_2$



$\text{Li}_2\text{O.2SiO}_2$

Fig. 14.- Algunas microfotografías de los compuestos cristalinos sintetizados por vía cerámica.

nas muestras por la técnica de visión directa del material pulverizado depositado en una película de carbón. En varias de éstas se ha aplicado además la técnica de microdifracción, con depósito simultáneo de oro.

La mayor parte del estudio se ha llevado a cabo sobre réplica (de carbón) de superficies frescas de fractura, atacadas con HF al 2%, durante 15 s. Se ha utilizado réplica directa de acuerdo con la técnica de Bradley (87) y, con más frecuencia, réplica indirecta, habida cuenta de la frecuencia con que los materiales estudiados presentan un avanzado grado de cristalización.

Las observaciones por microscopía electrónica de barrido (MEB) se han llevado a cabo fundamentalmente en los microscopios: Jeol JSM-U3 e Hitachi SSM-2A. El estudio se ha hecho sobre superficies de fractura atacadas como antes se dijo. En este método la única preparación de la muestra consiste en su recubrimiento con un metal, previamente vaporizado, de peso atómico elevado, para hacer conductora la superficie. Nosotros este recubrimiento lo hemos realizado con oro.

En algunas muestras se han llevado a cabo anuales puntuales mediante las técnicas de dispersión de energía de rayos X.

VI.2.1.3.1. Medidas cuantitativas por MET.

Como se sabe la microscopía electrónica, que ya ha alcanzado un gran desarrollo, permite la observación

fácil de las muestras a muy grandes aumentos; sin embargo, como método óptico que es, en principio sólo nos da una información cualitativa sobre sus características. Por ello no es de extrañar la atención que, desde hace años, se viene dedicando a la cuantificación de los resultados microscópicos en general y de los de microscopía electrónica, en particular. En esta línea, nosotros tratamos de medir el grado de separación de fases L-L en varios de los vidrios aquí obtenidos, sobre resultados conseguidos por microscopía electrónica de transmisión.

Para ello hacemos uso del analizador automático de imagen QUANTIMET-720 de la firma Imanco (fig. 15). Con este equipo el análisis se realiza por medio de un epidiáscopo que envía la imagen a través de un tubo de televisión a una pantalla; en ella se realizan las medidas basándose en diferencias de niveles de gris; en nuestro caso, en la mayor intensidad de color presentada por las gotículas de la fase o fases separadas. Un ordenador digital, con su correspondiente teletipo, permite elaborar los datos suministrados por el cuantímetro.

Las medidas, una vez seleccionadas las placas más significativas, unas veces se han realizado directamente sobre ellas y otras sobre las correspondientes microfotografías.

En los vidrios sin nucleantes las determinaciones efectuadas son:

- Fracción de volumen de fase separada (a través de la co-

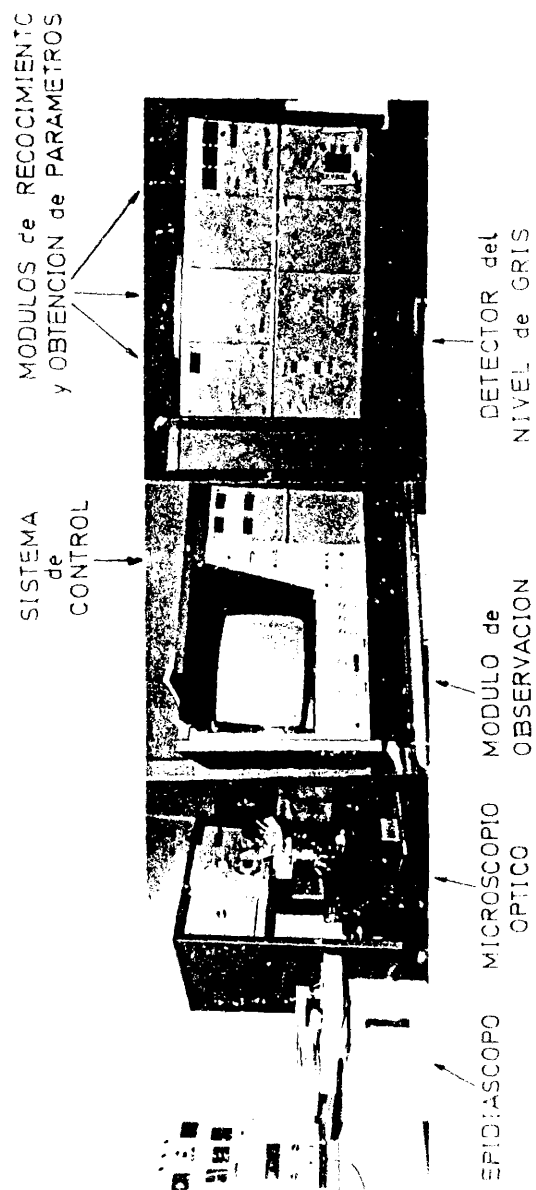


Fig. 15.- Equipo completo de análisis automático de imagen Quantimat-720.

rrrespondiente fracción de área).

- Número de gotículas por unidad de volumen (a través de su valor por unidad de área).
- Distribución de diámetros aparentes de gotículas. Radios medios aparentes y real de dichas gotículas.

Para la obtención de estos datos se ha confeccionado un programa en lenguaje básico, cuya reproducción aparece en la fig. 16.

A la vista de los resultados obtenidos en el estudio de las muestras indicadas y, observando que los más coherentes y de mayor significación respecto a la marcha del proceso de separación de fases, son los relativos al tamaño de gotícula, se estudia éste especialmente en las muestras que contienen nucleantes. Con ese fin se ha elaborado un nuevo programa simplificado (fig. 17), que incluye el cálculo de la distribución de diámetros aparentes de gotículas y del radio medio real de Fullman de las mismas.

Los parámetros a que acabamos de aludir se obtienen del modo siguiente:

El tanto por ciento de área cubierta (%A) se calcula a partir del área medida directamente de fase separada en puntos imagen (A) y del tamaño del marco de medida (F), mediante la expresión:

$$\%A = \frac{A}{F} \times 100$$

Se sabe, por otra parte, que según Fullman (32) se puede suponer que, en primera aproximación, para partículas

```

3  REM  ENTRADA DE DATOS PARA TODAS LAS MUESTRAS
5  PRINT "NUMERO DE MUESTRAS";
6  INPUT N2
7  PRINT
10 DIM B(9),L(9),C(9),D(9),M(9),T(9),W(9),E(9),H(9),P(9)
20 PRINT "AREA DEL FRAME"
30 INPUT F
35 PRINT
40 PRINT "VALOR DE UN PUNTO EN LONGITUD"
41 INPUT V1
42 PRINT
45 PRINT "VALOR DE AUMENTOS"
46 INPUT V2
52 PRINT
54 PRINT "LONG DE LAS CATEGORIAS"
55 INPUT L(1),L(2),L(3),L(4),L(5),L(6),L(7),L(8),L(9)
56 PRINT
58 REM      CICLO PARA TODAS LAS MUESTRAS
59 FOR K2=1 TO N2
60 PRINT "NUMERO DE CAMPOS";
61 INPUT N1
62 PRINT
65 LET R1=0
68 LET R2=0
69 LET R3=0
70 FOR I=1 TO 9
75 LET E(I)=0
76 LET H(I)=0
77 LET P(I)=0
80 NEXT I
85 LET A=0
90 REM      CICLO PARA TODOS LOS CAMPOS
100 FOR K=1 TO N1
110 PRINT "VALORES DE AREA, INTERCEPT TOTALES"
120 INPUT A1,B(1)
124 PRINT
128 LET A=A+A1
130 PRINT "VALORES DE CLASIFICACION"
133 INPUT B(2),B(3),B(4),B(5),B(6),B(7),B(8),B(9)
134 PRINT
137 LET S=0
140 FOR I=1 TO 8
150 LET E(I)=E(I)+(B(I)-B(I+1))
160 LET R1=2*(B(I)-B(I+1))/((L(I)+L(I+1))*V1)+R1
170 LET R2=R2+B(I)-B(I+1)
175 LET R3=R3+(B(I)-B(I+1))*V1*(L(I)+L(I+1))/2
180 NEXT I
190 REM      CALCULO DEL TANTO % DE AREA CUBIERTA
200 NEXT K
210 LET A=A*100/(F*N1)
230 REM      CALCULO DEL RADIO MEDIO
240 LET R3=R3/(R2*2*%2)
250 LET R1=R2/(2*R1*V2)
260 FOR I=1 TO 8
270 LET H(I)=E(I)*V2+3/((L(I)-L(I+1))*N1*F*V1+3)
280 LET P(I)=E(I)/R2*100
290 NEXT I
300 REM      IMPRESION DE VALORES
310 PRINT " % AREA CUBIERTA = "
320 PRINT A
330 PRINT " R. MEDIO FULLMAN = " ;
340 PRINT R1
350 PRINT " R. MEDIO = " ;
360 PRINT R3
370 PRINT "LIM.INF CAT,NUM.PARTICULAS,FUNC.DISTRIBUC,DISTRIBUCION %"
380 FOR I=1 TO 8
390 PRINT L(I),E(I),H(I),P(I)
400 NEXT I
410 NEXT K2
420 END

```

Fig. 16.- Programa en lenguaje BASIC para la determinación de diversos parámetros de las gotas de inmiscibilidad líquida.

```

10 DIM A(250),P(250),C(20)
20 INPUT U,D,V
25 LET S1=0
27 LET S2=0
30 FOR I=1 TO 20
40 LET C(I)=0
50 NEXT I
60 LET T=0
100 LET N=EXF(2,250,ENTER,A,P)
500 FOR I=1 TO 250
505 LET F=P(I)^2/(A(I)*4)
510 IF F 5 GO TO 580
520 IF F 2 GO TO 580
530 LET J=INT(((P(I)/(2*3.1416))-U)/D)
540 IF J>20 THEN LET J=20
545 IF J<0 GO TO 580
550 LET C(J)=C(J)+1; LET T=T+1
570 LET S1=S1+3.1416/(P(I)*V); LET S2=S2+1
580 NEXT I
1000 INPUT H
1010 IF H=1 GO TO 100
1020 LET R=S2/S1/2
2000 FOR I=1 TO 20
2010 PRINT I*D+U,C(I)
2020 NEXT I
2030 PRINT R
2040 STOP

```

Fig. 17.- Programa en lenguaje BASIC para la determinación del radio medio real de las gotas de inmiscibilidad líquida.

esféricas orientadas al azar, este valor es igual al de la fracción de volumen (ocupada en nuestro caso por la fase separada).

El número de gotículas por unidad de volumen es igualmente equiparable al número de gotículas por unidad de área N_A , y éste se calcula a partir de la expresión siguiente:

$$N_A = \frac{N_{A_1} \cdot M}{F \cdot V^2 \cdot 10^{-6}} \text{ gotículas/mm}^2.$$

en donde N_{A_1} es el número de gotículas en la superficie del marco medido F , siendo M el número de aumentos en la placa o microfotografía y V la equivalencia en micras de un punto imagen en la pantalla.

Para la determinación de radios de las gotículas se comienza por obtener la distribución de diámetros aparentes d_i , medidos en puntos imagen. Con los valores hallados se calcula el radio medio aparente correspondiente, mediante la expresión:

$$\bar{r} = \frac{\sum (N_{A_1} \cdot d_i)}{2 \sum N_{A_1}} \cdot \frac{V}{M}$$

A partir de este valor se halla el del llamado radio medio real de Fullman, del modo en que quedó anotado en el Apartado II.1. A continuación, teniendo en cuenta que $\bar{r} = kt^{1/n}$ por tratarse de un fenómeno cinético, se puede representar \bar{r} frente a t en papel doble logarítmico, ya

que $\log \bar{r} = \log k + \frac{1}{n} \log t$. Así se debe de obtener una línea recta cuya pendiente es $1/n$, siendo n un parámetro que depende de la cinética de separación de fases.

VI.2.2. Métodos para la determinación de las propiedades físicas, químicas y tecnológicas.

VI.2.2.1. Propiedades físicas y químicas.

a) Densidad.

Para la determinación de la densidad tanto en vidrios como en los materiales vitrocrystalinos se ha seguido el método de la balanza hidrostática. Se ha usado como líquido pentacloroetano cuya densidad a 20°C es de $1,6812 \pm 0,0001 \text{ g/cm}^3$.

b) Índice de refracción.

Se ha determinado con un refractómetro ABBE para la longitud de onda de la luz amarilla de sodio. Las muestras se han pulido especularmente por una cara, siendo el líquido de referencia empleado monobromonaftaleno de índice de refracción $n_D = 1,620$.

c) Espectro de absorción óptica.

Se ha llevado a cabo el espectro de absorción óptica entre 350 nm y 1200 nm con un espectrofotómetro BECKMAN en las siguientes condiciones: sensibilidad = 1,2; velocidad de exploración = 180 nm/minuto; velocidad de escala entre 3500 y 1200 nm = 100 nm/cm y velocidad de escala entre 1200 y 350 nm = 25 nm/cm. Se ha obtenido el espectro sobre láminas de 1 mm. de espesor pulidas especularmente por ambas caras.

d) Variación de la viscosidad con la temperatura.

Se ha determinado empleando un microscopio de calefacción LEITZ II-A-P sobre probetas de polvo de muestra prensado en cilindros de 2 mm. de diámetro y 3 mm. de altura. La velocidad de calentamiento ha sido de 7°C/min.

e) Comportamiento dilatométrico.

Se ha estudiado con la ayuda de un dilatómetro absoluto LKB-PRODUKTER que nos da directamente las lecturas de dilatación lineal sobre probetas prismáticas de 60 x 10 x 10 mm. siguiendo la Norma Española UNE 43-702-74. Se ha obtenido la curva dilatométrica de dilatación lineal frente a temperatura, determinando en cada caso el coeficiente de dilatación lineal, la temperatura de transformación vítrea en las muestras de vidrio y la temperatura de reblandecimiento dilatométrico.

f) Atacabilidad química.

Se ha empleado un método no normalizado, pero puede darnos una idea relativa de la atacabilidad en masa de los materiales estudiados.

Se han empleado probetas de 1 y 2 g. que se han pesado antes del ensayo con una precisión de 0,0001 g. Una vez pesadas se han introducido inmediatamente en 200 cm³ de cada uno de los siguientes ácidos: ClH conc., NO₃H conc., SO₄H₂ conc., FH conc. y en agua destilada. Se han mantenido las probetas en reposo sumergidas durante 24 h., se han sacado después de este tiempo, se han lavado con agua destilada, dejándolas secar a continuación en una estufa

a 80°C. Después de estar bien secas se vuelven a pesar las probetas con una precisión de 0,0001 g., y se expresa el % de ataque como el cociente:

$$\% \text{ATAQUE} = \frac{\text{Peso antes del ataque} - \text{Peso después del ataque}}{\text{Peso antes del ataque}} \times 100$$

g) Resistencia hidrolítica.

Para llevar a cabo este ensayo se ha seguido la Norma Española UNE 43-708-75 de determinación de la resistencia hidrolítica del vidrio en polvo a 98°C. En este caso se ha expresado la resistencia hidrolítica como la cantidad de Li_2O equivalente al volumen de ácido consumido para neutralizar el álcali extraído del material ensayado. Se han expresado los resultados en función de los microgramos de Li_2O extraídos de cada material con agua destilada durante 60 min.

VI.2.2.2. Propiedades mecánicas.

a) Microdureza.

Se ha medido la microdureza Knopp empleando un microdurómetro LEITZ sobre muestras pulidas especularmente.

b) Resistencia mecánica a la flexión. Módulo de rotura.

La resistencia mecánica se ha llevado a cabo sobre probetas prismáticas de dimensiones de 80 x 10 x 0,5 mm. en una máquina universal de ensayos mecánicos INSTRON con una distancia entre apoyos de 6 cm. y con una veloci-

dad de carga de 1 kp/s. En cada ensayo de rotura se han roto grupos de cinco probetas de la misma muestra. A partir de los valores de carga obtenidos se ha determinado el módulo de rotura, según la expresión:

$$MOR = \frac{3 P L}{2 a b^2}$$

VI.2.2.3. Propiedades eléctricas.

a) Permittividad dieléctrica.

Para determinar la permitividad dieléctrica a temperatura ambiente se ha empleado una célula de medida General Radio tipo 1690-A. Las muestras empleadas han sido discos planos de 3 mm. de espesor y 15 mm. de diámetro que han sido exploradas entre 80 y 50.000 Kc./s. mediante un Q-metro tipo 260-Ap.

b) Resistividad eléctrica.

Se ha determinado empleando la misma célula de medida que para la permitividad dieléctrica. Con un esquema simple de circuito se ha utilizado el método del voltímetro-amperímetro. Se ha dispuesto de una fuente de alimentación que suministraba tensión de 0 a 150 voltios de Newport Instruments, un voltímetro de elevada impedancia Shneider y un manoamperímetro modelo Keithely. Las medidas se han efectuado sobre probetas prismáticas de 15 x 10 x 3 cm. metalizadas con oro evaporado en las caras de mayor superficie.

VI.2.3. Ensayos de irradiación neutrónica.

Para los ensayos de atenuación neutrónica se ha habilitado la instalación neutrográfica del canal de irradiación número dos del Reactor JEN-1 (Junta de Energía Nuclear) donde se dispone de un haz dirigido de neutrones de características geométricas y neutrónicas bien conocidas.

Se han llevado a cabo seis series de irradiaciones sobre vidrios y materiales vitrocristalinos de $\text{Li}_2\text{O}-\text{CdO}-\text{SiO}_2$ de tres composiciones, una por cada tipo de material, y en cada una de ellas se han tomado cuatro muestras de espesores diferentes de manera que completaran el área abarcada por el haz de neutrones homogeneizado.

Con el fin de efectuar el estudio neutrográfico, las muestras se fijaron al exterior del chasis de aluminio que contenía el convertidor (Disprosio de 0,1 mm. de espesor). El chasis se sujetaba al dispositivo homogeneizador del haz de neutrones como en cualquier toma neutrográfica.

Para la determinación del flujo neutrónico se adosaron en cada muestra cuatro sondas de Mn-Ni de 19 mg. de masa y 5 mm. de diámetro, dos en la cara anterior y dos en la posterior. En total, pues, dieciséis sondas por irradiación. Las ocho sondas de la cara anterior medían el flujo neutrónico del haz proveniente del reactor y las ocho de atrás servían para medir el flujo atenuado por las muestras.

Una vez irradiadas las sondas de cada serie se hicieron pasar cíclicamente por un equipo de cuatro contadores

Geiger para determinar su actividad. Cada medida individual de actividad se corrigió como se hace habitualmente (tiempo muerto fondo, intercalibración de detectores y decrecimiento radioactivo). De cada sonda se efectuaron un total de veinte medidas de actividad y una vez elaborado cada resultado se promediaron los veinte valores referidos a un mismo tiempo que se tomaba por comodidad en el comienzo de la medida.

Puesto que en los ensayos de atenuación sólo se buscaban los coeficientes de transmisión de los materiales para un flujo incidente dado no se determinaron los valores absolutos del flujo neutrónico correspondiente a cada posición ocupada por una sonda sino la variación sufrida por éste, como se atenuaba al atravesar los materiales.

El flujo incidente es bien conocido por otras experiencias ($4 \times 10^7 \text{ n.cm.}^{-2} \text{ s.}^{-1}$ a 2MW) y se mantuvo constante en todas las irradiaciones.

El haz de neutrones que incide sobre las muestras presenta un espectro prácticamente uniforme en toda su sección, por lo que a efectos de interacción con el material de las sondas obedece a una misma sección eficaz; existe un mismo factor de proporcionalidad entre actividad y flujo neutrónico en todas las medidas. Es, pues, razonable sustituir los valores relativos de flujo por valores relativos de actividad inducida en las sondas por éste. Así pues, se trabajará con actividades pero, en vez de hablar de actividad o actividad relativa, se mencionará flujo o flujo relativo.

Los efectos de la irradiación con neutrones térmicos sobre algunas propiedades físicas y tecnológicas de vidrios y vitrocerámicos de $\text{Li}_2\text{O}-\text{CdO}-\text{SiO}_2$ sólo se han podido realizar sobre el vidrio de composición A-5 y un material vitrocristalino de la misma composición. La irradiación se ha realizado en uno de los canales de irradiación del reactor experimental JEN-1 introduciéndose las muestras en un cilindro de plástico en las irradiaciones cortas y en un recipiente sellado de plomo en la irradiación más larga.

El vidrio ha sido sometido a dos dosis de irradiación con flujos integrales de $10^{13} \text{ n. cm.}^{-2}$ y $5 \times 10^{18} \text{ n. cm.}^{-2}$ y el material vitrocristalino ha sido sometido a una dosis con un flujo integral de $10^{12} \text{ n. cm.}^{-2}$.

Después de transcurrir un mes de las irradiaciones cortas se han determinado las propiedades físicas y tecnológicas. Para la irradiación más larga realizada en el vidrio fué preciso dejar transcurrir dos meses para medir dichas propiedades (88). En ambos casos se han comparado las propiedades obtenidas después de la irradiación con las obtenidas antes de ser irradiados los materiales ensayados.

VI.3. Resultados experimentales y discusión.

VI.3.1. Sistema $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$.

VI.3.1.1. Sistema $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ sin agentes nucleantes.

El estudio por difracción de rayos X se ha llevado a cabo en los vidrios originales y en los productos de tratamiento térmico de esos vidrios durante un tiempo dado (2 horas) a diversas temperaturas (Fig. 18) y a 650°C a tiempos que varían entre los 10 y los 120 min. (Fig. 19). Se ha realizado, además, el análisis cuantitativo de los productos de los tratamientos, durante dos horas, a 550 y a 650°C, de los cuatro vidrios, C-I, C-II, C-III y C-IV.

El disilicato de litio ($\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$) es el compuesto cristalino detectado en todos los productos cristalizados. Además de él, se identifican, cuando los vidrios de partida son los C-III y C-IV, el metasilicato de litio ($\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$) y diversas formas de sílice cristalina.

En cuanto al progreso del fenómeno de cristalización con la temperatura se comprueba que el estado vítreo persiste en los productos resultantes del tratamiento de los vidrios C-I, C-II y C-III a 450°C, durante 2 h. La muestra C-IV, por su parte, con un contenido relativamente alto de Li_2O , presenta ya algo de cristalización incluso antes de ningún tratamiento. La cristalización en masa tiene lugar en los cuatro vidrios a los 650°C.

Respecto al efecto del tiempo, puede verse que ocurre un aumento moderado en la cristalización hasta los 30 min. y un marcado salto en la misma entre los 30 y los 60 min.

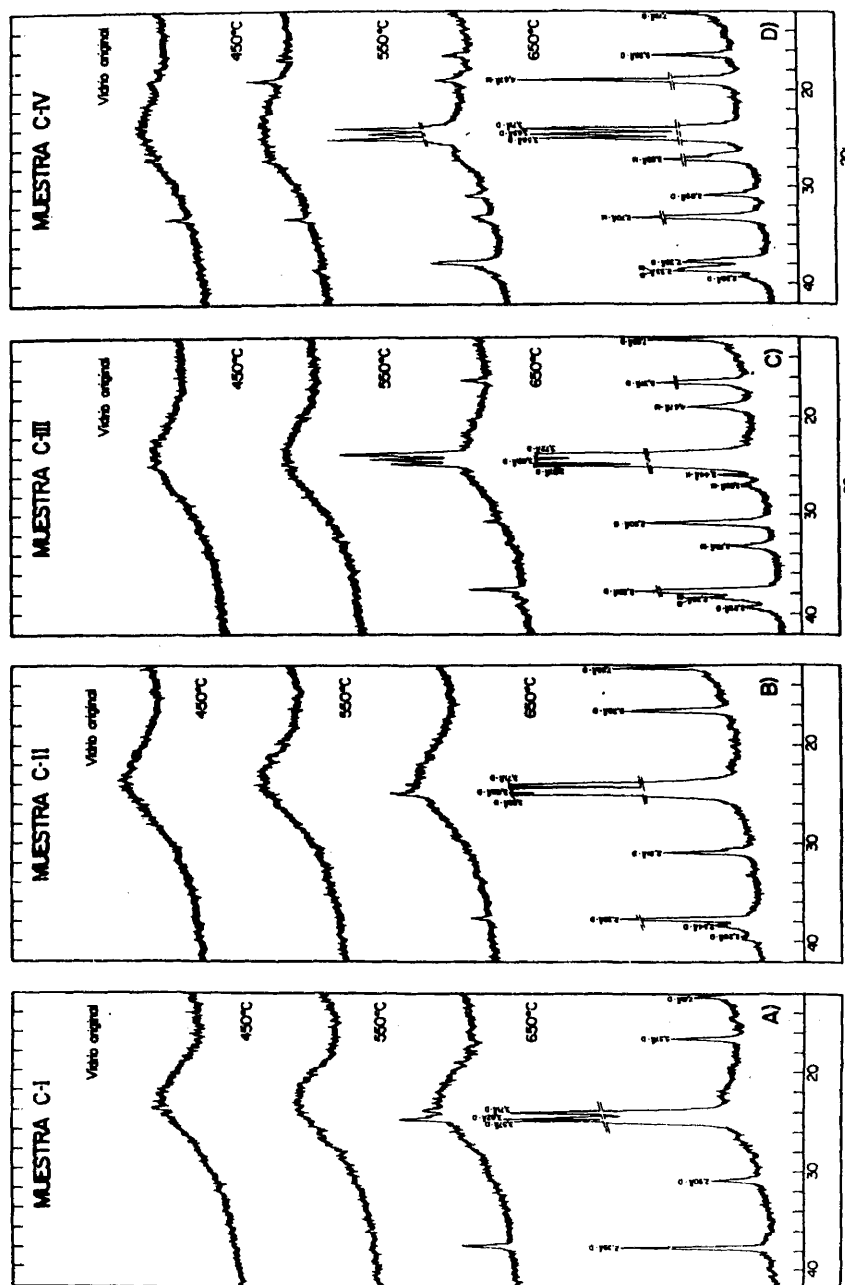


Fig. 18.- Diagramas de difracción de rayos X de los materiales obtenidos a partir de vidrios de $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ sin agentes nucleantes y con 2 h. de tratamiento térmico.
D = $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$; M = $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$; K = SiO_2 (keatita).

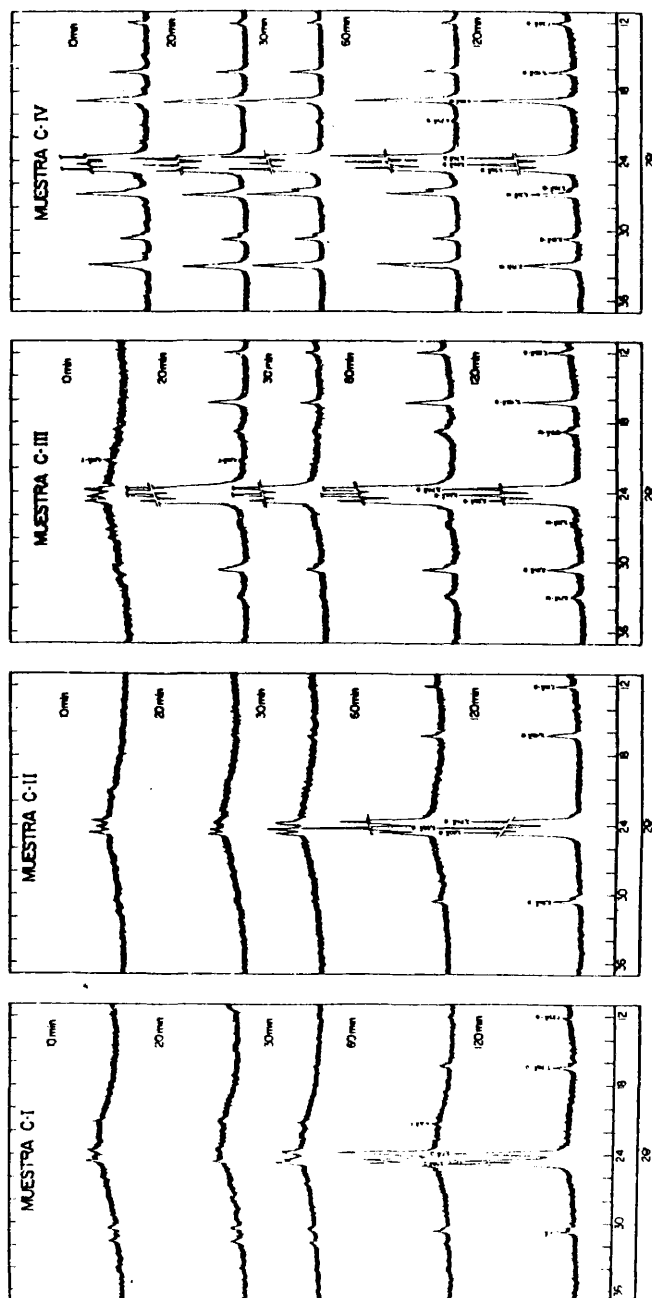


Fig. 19.- Diagramas de difracción de rayos X de los materiales obtenidos a partir de vidrios de $\text{Li}_2\text{O-SiO}_2$ sin agentes nucleantes en función del tiempo de tratamiento térmico a 650°C .

D = $\text{Li}_2\text{Q2SiO}_2$; M = $\text{Li}_2\text{O-SiO}_2$; T = SiO_2 (tridimita) y Q = SiO_2 (cuarzo).

Cuando el vidrio de partida es el C-III este salto tiene lugar entre los 10 y los 20 min. En la composición más rica en litio, la C-IV, la cristalización es masiva ya con el menor de los tiempos de tratamiento, 10 minutos. Las fases cristalinas evolucionan con el tiempo de tratamiento del modo siguiente: Cuando los vidrios de partida son los C-I y C-II aparece, según se dijo, como única fase mayoritaria final, el disilicato de litio. Sin embargo, se observa que, en el caso del vidrio C-I, aparece metasilicato como producto intermedio y en el caso del C-II no. Cuando se trata el primero de estos vidrios a 650°C durante 10 min. aparecen ambos silicatos de litio; cuando el tratamiento es de 30 min. la proporción de metasilicato de litio es menor, habiendo desaparecido en el producto del tratamiento durante 2 h.

En el caso del vidrio C-III comienza por cristalizar el disilicato de litio y luego lo hace el metasilicato de litio, cuya proporción es ya apreciable después de 20 min. de tratamiento. Cuando el vidrio de partida es el C-IV parece existir un aumento con el tiempo, en la proporción de metasilicato de litio a costa de la de disilicato de litio.

Los resultados del análisis cuantitativo (Tabla V) ponen de manifiesto que, cuando los vidrios C-I y C-II se tratan durante dos horas a 550°C, aparece sólo el 5% o menos de masa cristalizada, estando ésta formada por disilicato de litio, según ya se vió en el estudio cualita-

TABLA V

ANALISIS CUANTITATIVO POR DIFRACCION DE RAYOS X DE LAS FASES FORMADAS EN LOS MATERIALES OBTENIDOS A PARTIR DE VIDRIOS DEL SISTEMA $\text{Li}_2\text{O-SiO}_2$ CON TRATAMIENTOS TERMICOS DE DOS HORAS.

TRATAMIENTO TERMICO COMPOSICION	550°C				650°C			
	% Li_2O . 2SiO_2	% Li_2O . SiO_2	% Q	% fase ví- treas (%)	% Li_2O . 2SiO_2	% Li_2O . SiO_2	% Q	% fase ví- treas (%)
C - I	5	—	—	95	41	—	—	59
C - II	3	—	—	97	74	—	—	26
C - III	16	—	—	84	85	10	2	3
C - IV	13	7	2	78	40	55	2	3

(*) La fase vítrea está dada por diferencia a 100 de la suma de fases cristalinas.

tivo. Cuando la temperatura se eleva en 100°C la progresión en la cristalización es evidente: aparece en el prmero de los vidrios un 41% de disilicato de litio y en el segundo un 74% de ese mismo compuesto.

En cuanto al vidrio C-III, a 550°C presenta un 16% de su masa cristalizada, existiendo como en los casos anteriores, un sólo compuesto, el disilicato de litio, pero a 650°C con el mismo vidrio de partida aparecen junto a un 85% de ese compuesto, un 10% de metasilicato de litio, además de pequeñas cantidades de sílice cristalina. El vidrio C-IV tratado a 2 h a 550°C posee un 22% de masa cristalizada, conteniendo un 13% de disilicato de litio y un 7% de metasilicato de litio. Cuando la temperatura se eleva 100°C, se observa, de acuerdo con los resultados del análisis cualitativo, que la proporción del metasilicato de litio aumenta a costa de la del disilicato de litio; en efecto, a esta temperatura aparece un 40% de disilicato de litio y un 55% de metasilicato de litio.

En el estudio por microscopía electrónica, como ya se dijo, se utilizan las técnicas de transmisión (sobre réplica) y de barrido, normalmente en superficies de fractura.

En la Fig. 20 se recogen algunas de las microfotografías obtenidas por estas técnicas en los vidrios originales y en los productos de tratamientos a diversas temperaturas durante 2 horas, de los mismos. En la 21 aparecen las obtenidas en los productos de tratar los vidrios a 650°C durante tiempos crecientes comprendidos entre 10 y 120 min.

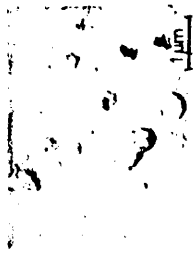
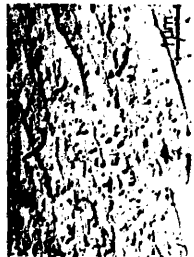










MUESTRA T(°C)	C-I	C-II	C-III	C-IV
VIDRIO ORIGINAL				
550				
650				

Fig. 20.- Microfotografías electrónicas de la superficie de fractura de los materiales obtenidos a partir de vidrios de $\text{Li}_2\text{O-SiO}_2$ sin agentes nucleantes con un tratamiento térmico a 2 h. a diferentes temperaturas.

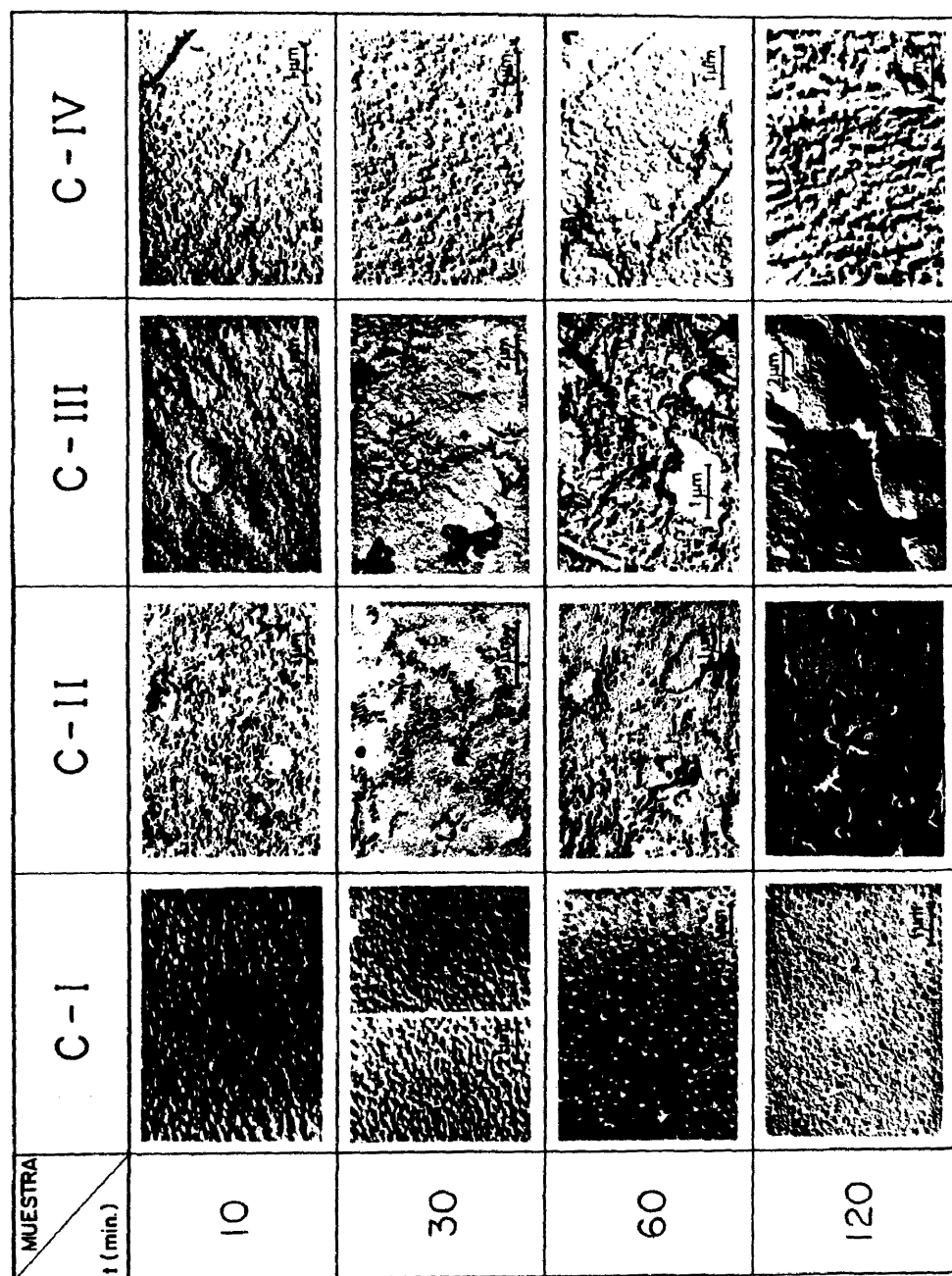


Fig. 21.- Microfotografías electrónicas de la superficie de fractura de algunos de los materiales obtenidos a partir de vidrios de $\text{Li}_2\text{O-SiO}_2$ sin agentes nucleantes en función del tiempo de tratamiento térmico a 2500°C .

Puede verse en el vidrio C-I una débil separación de fases y algunas huellas de partículas relativamente grandes, posiblemente de infundidos. En el producto del tratamiento a 550°C, aparecen cortezas de devitrificación de unas 5 μm de espesor y cristales poco evolucionados que deben ser de disilicato de litio. El fenómeno de separación de fases es claramente visible en estos productos. A 650°C existen numerosos cristales bien formados de ese compuesto y zonas de fase vítrea con abundantes gotículas de fase separada, homogéneamente repartidas.

En el vidrio C-II se ve separación de fases y también algunas líneas de flujo a través de su masa; a 550°C son visibles escasos cristales de disilicato de litio y se advierte una intensificación del citado fenómeno de separación de fases; a 650°C sigue apareciendo en las escasas zonas de fase vítrea que aún quedan. A esta temperatura los cristales de disilicato aparecen bien formados, a veces unidos radialmente y otros mostrando un crecimiento perpendicular a la superficie de la probeta; en la figura a que nos referimos pueden verse algunos de estos cristales con longitudes que alcanzan las 20 μm .

En el vidrio C-III la separación de fases es intensa, apareciendo las gotículas distribuidas de modo menos regular que en los vidrios anteriores. Pueden observarse, por otra parte, algunas formas cristalinas rudimentarias; en el producto del tratamiento a 550°C existen ya formas cristalinas con un cierto grado de perfección; a 650°C apa

recen cristales bien formados, tanto en disilicato de litio como de metasilicato. La corteza de cristalización en este caso alcanza valores claramente excesivos, entre los 0,10 y 0,16 mm. La presencia de fases separadas es común a todas las muestras de la serie.

En el vidrio C-IV se aprecia algún orden que debe corresponder a ese principio de cristalización detectada por difracción de rayos X. Por otra parte, la cristalización masiva sufrida por este vidrio en su tratamiento a 550°C, advertida a través de su estudio por rayos X, queda reflejada en estas observaciones por la perfección morfológica de los cristales de los silicatos de litio.

Estas observaciones se completan con algunas realizadas por microdifracción sobre muestra pulverizada (recogida en gota de mercurio) de los vidrios originales y de los productos de los primeros tratamientos. Algunos de los diagramas obtenidos aparecen en la Fig. 22.

Como puede verse, los resultados obtenidos por difracción de rayos X en los vidrios y en los productos de su tratamiento durante 2 h a temperaturas crecientes son los que cabía esperar, en términos generales, según el correspondiente diagrama de fases (38), coincidiendo con los resultados obtenidos por otros autores. Así, Freiman y Hensch (89), con composiciones próximas, observan la aparición del disilicato de litio a los 549°C. Mc Millan y col. (67) detecta la presencia de este compuesto en sus vidrios desde los 557°C, y Jaccodine (90), en un vidrio de composición

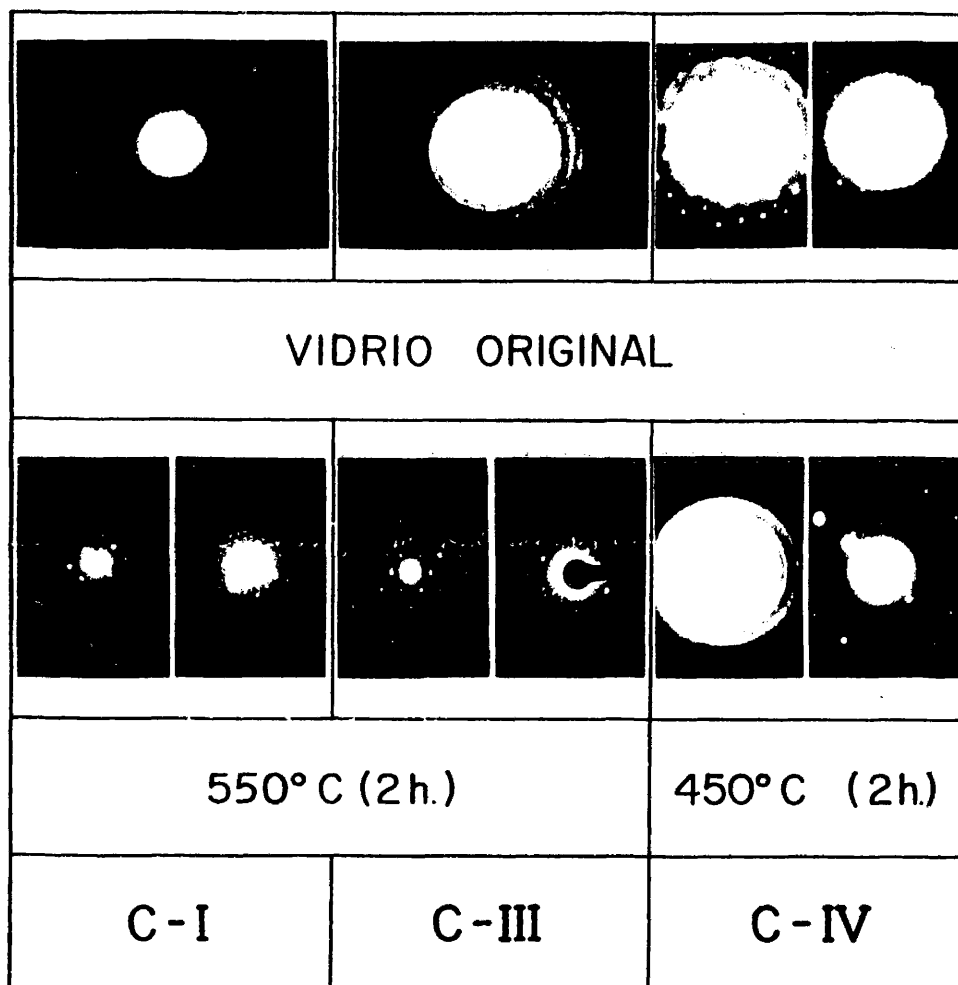


Fig. 22.- Diagramas de microdifracción electrónica en algunos de los materiales obtenidos a partir de vidrios de $\text{Li}_2\text{O-SiO}_2$ sin agentes nucleantes y con un tratamiento térmico de 2 h.

próxima a la del C-II, la observa a los 520°C. En nuestros vidrios, según acabamos de ver, ocurre en proporción apreciable desde los 550°C. Anotemos que, según datos de la literatura (67) (89), la energía de activación para la formación del disilicato de litio en un vidrio con 26,15 mol% de Li_2O (composición próxima a la del vidrio C-I) es de 280 kJ/mol y en un vidrio con 33,3 % de ese mismo óxido (composición próxima a la del vidrio C-III), de 205 kJ/mol.

Lo mismo que decimos respecto al disilicato de litio habría que repetirlo para el metasilicato de litio: en efecto, debe esperarse su presencia en los productos cristalizados obtenidos a partir de los vidrios C-III y C-IV.

Observando ahora los resultados del análisis cuantitativo, obtenidos en los productos de tratar los cuatro vidrios 2 h a 550°C y a 650°C (Tabla V), puede verse que, a la primera de estas temperaturas, los vidrios C-I y C-II (con 26 y 30 % mol de Li_2O , respectivamente) han cristalizado muy escasamente siendo claramente superior el avance del fenómeno de cristalización en el vidrio III. En este hecho debe influir la proximidad existente entre la composición de este vidrio ($\text{Li}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 0,52$) y la estequiometría del disilicato de litio. Sin embargo, puesto que la del C-II ($\text{Li}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 0,43$) tampoco está alejada de la de aquel compuesto, creemos que en la gran diferencia de disilicato de litio formado debe influir la marcada disminución de viscosidad sufrida por el vidrio en este intervalo.

En la composición C-IV, por su parte, con 37% de Li_2O , se está ya en la zona del diagrama propia a la formación del metasilicato de litio. La pequeña viscosidad del vidrio de partida y la alta intensidad de campo del ión litio, ya abundante, conduce a que a 550°C cristalice un 22% de la masa del vidrio, apareciendo en el producto un 13% de disilicato de litio y un 7% de metasilicato.

A 650°C las condiciones son tan favorables que, aún los vidrios menos fáciles de cristalizar, el C-I y el C-II, lo hacen en proporciones importantes. En cuanto a los otros dos, el C-III y el C-IV, es natural que a esta temperatura cristalicen prácticamente en su totalidad.

Bajo un punto de vista práctico y, teniendo en cuenta que entre los compuestos formados es tecnológicamente el más interesante el disilicato de litio, cabe subrayar, que productos con sólo este compuesto como fase cristalina son los obtenidos al tratar el vidrio C-II durante 2 h a 650°C, con un contenido en disilicato de litio del 74% y el C-III tratado durante 2 h a 550°C con un contenido del 16% del mismo compuesto.

Los resultados obtenidos en el estudio de la progresión del fenómeno de cristalización con el tiempo, son los que cabría esperar y queda en evidencia que (a 650°C) el control de la cristalización en los vidrios C-I y C-II debe ejercerse especialmente a partir de los 30 min. y en el C-III a partir de los 10 min. El C-IV deberá someterse siempre a temperaturas inferiores.

El hecho de que cuando se parte del vidrio C-I se forme disilicato de litio a través de metasilicato y en el C-II no, ha sido observado por otros autores y sobre él se volverá más adelante.

En cuanto a las observaciones realizadas por microscopía electrónica cabe distinguir entre las efectuadas sobre fases cristalinas y las efectuadas sobre fase vítrea.

Respecto a fases cristalinas se observa, en los tratamientos más débiles, la formación de cristalitos rudimentarios de forma entre cuadrangular y ovoide. Estos cristales en vez de incluir corpúsculos (como Hing y Mc Millan (50) observan dentro de cristales de disilicato de litio, con diámetros de unos 50 nm y que según parece se incorporan durante el crecimiento cristalino) los presentan adosados a sus bordes, dando a los cristales aspecto dentado. Su tamaño es de unos 60 nm y parece que se están incorporando al cristal; en estos cristales rudimentarios pueden verse, por otra parte, efectos de maclado.

Como ya se dijo, en los materiales con abundante cristalización aparecen con frecuencia grupos en forma de estrella sin duda de disilicato de litio. Parece existir aquí un crecimiento esferolítico.

Son varios los mecanismos propuestos para explicar el crecimiento de los cristales de este compuesto. A este respecto, Tomozawa (91) se inclina por el efecto de la diferencia de velocidad de crecimiento en las distintas direcciones cristalográficas; el más generalmente aceptado es,

no obstante, el de crecimiento esferolítico. Dentro de este criterio Keith y Padden (92) han propuesto un mecanismo que necesita de una gran viscosidad y de un fundido de composición no estequiométrica. Según este mecanismo, las fibras se desarrollan por separado y luego se agrupan formando estrellas. Este mecanismo es aceptado por Burnet y Douglas (93) para explicar la cristalización del $\text{BaO} \cdot 2\text{SiO}_2$ a partir de vidrios del sistema $\text{Na}_2\text{O}-\text{BaO}-\text{SiO}_2$.

En otro mecanismo de crecimiento esferolítico se hacen intervenir fenómenos de maclado producidos por defectos de crecimiento (Harper y Mc Millan (69) para explicar la cristalización de $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ a partir de vidrios $\text{Li}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{ZnO}-\text{SiO}_2$, nucleados con P_2O_5); este mecanismo es aceptado por James (94) para la cristalización de $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ a partir de vidrios de composiciones estequiométricas o mayores de $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$.

En nuestro caso es frecuente observar cristales que crecen radialmente a partir de una pequeña forma central que podría ser o una gotícula de fase separada o un cristalito del propio compuesto que se está formando. En todo caso, parece claro que uno de los mecanismos por los cuales crece la fase cristalina fundamental de estos materiales, el disilicato de litio, es el esferolítico.

Por otra parte, es frecuente, como ya se ha señalado, el crecimiento de cristales de disilicato de litio a partir de la superficie de la probeta, en dirección perpendicular a ella. Estos efectos de orientación han sido repe-

tidamente observados en vitrocristalinos del sistema $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$. Es esta una característica de la cristalización del disilicato de litio. Parece ser que el plano (002) de estos cristales se encuentra paralelo a la superficie, de modo que estos cristales que nuclean en ella, crecen luego hacia el interior según el eje c . Rindone (60) (61) dice en contrar que las composiciones más apropiadas a la aparición de este tipo de cristalización son las que contienen entre el 20 y el 26,6 % mol de Li_2O . Sin embargo, en nuestro caso, con proporciones de este óxido comprendidas entre 26 y 37 % mol el fenómeno es igualmente evidente. La causa de la formación de estos cristales, parece ser la migración de Li_2O hacia la superficie, la cual tiene lugar a temperaturas relativamente bajas.

Las observaciones realizadas por microdifracción electrónica completan las llevadas a cabo por difracción de rayos X. Así, ponen de manifiesto la existencia de un cierto orden en los vidrios C-I y C-II; muestran la posible presencia de soluciones sólidas de sílice en disilicato de litio en el vidrio C-II, 550°C, 2 h; muestran la de algunos cristales con red aún desordenada de metasilicato de litio (junto a los ya puestos de manifiesto por rayos X de disilicato) en el vidrio C-III, 550°C, 2 h y de algunos cristales de disilicato de litio (junto a los ya detectados por rayos X de metasilicato) en el vidrio C-IV, 450°C, 2 h.

Por otra parte, a lo largo de este estudio se pone de

manifiesto, tanto por difracción de rayos X como por difracción de electrones, la presencia de pequeñas cantidades de sílice cristalina. La preocupación por detectar primero y explicar la presencia después, de diversas formas de sílice cristalina en productos próximos a los nuestros, es frecuente entre los investigadores que se ocupan del tema. Así, Charles (95) encuentra cristobalita en composiciones que contienen el 7,5 % mol de Li_2O con tratamientos térmicos largos. Morley (47) observa la presencia de tridimita en productos obtenidos a partir de vidrios con el 28,3 % de Li_2O . Mac Millan encuentra en composiciones próximas a las nuestras, a temperaturas comprendidas entre 615 y 690°C, alfa-cuarzo, a pesar de que su límite superior de estabilidad se halla en los 573°C. Rindone (61) detecta la presencia de sílice-O cuando vidrios del sistema $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ son tratados a 600 y a 650°C entre 10 min. y 32 h.

En nuestros ensayos hemos podido apreciar la presencia de fases como las citadas, también en ocasiones fuera de su margen natural de estabilidad. En cuanto a su identidad se ha comprobado la presencia de alfa cuarzo, de alfa tridimita y de keatita o, más probablemente, de sílice-O. El que unas u otras condiciones favorezcan su presencia, no condiciona en modo alguno el desarrollo de este trabajo, por cuanto las proporciones en que aparecen son en todos los casos muy pequeñas.

En cuanto al fenómeno de separación de fases líquido en líquido, la observación de las Figs. 23-25 pone de ma-

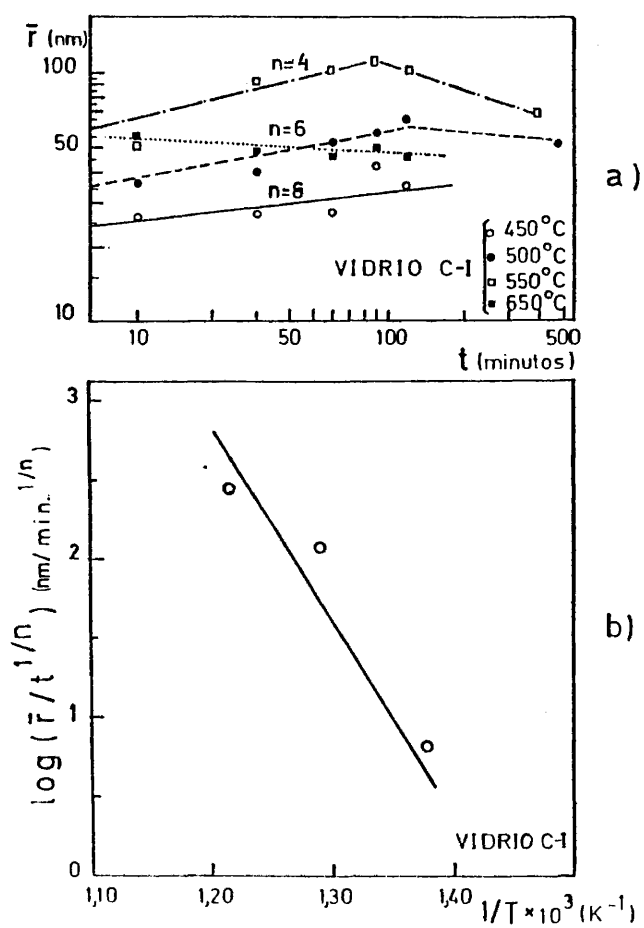


Fig. 23.- a) Variación del radio medio de las gotas de separación de fases en función del tiempo de tratamiento térmico del vidrio C-I a distintas temperaturas.
b) Gráfica para la determinación de la energía de activación del proceso de separación de fases del vidrio C-I.

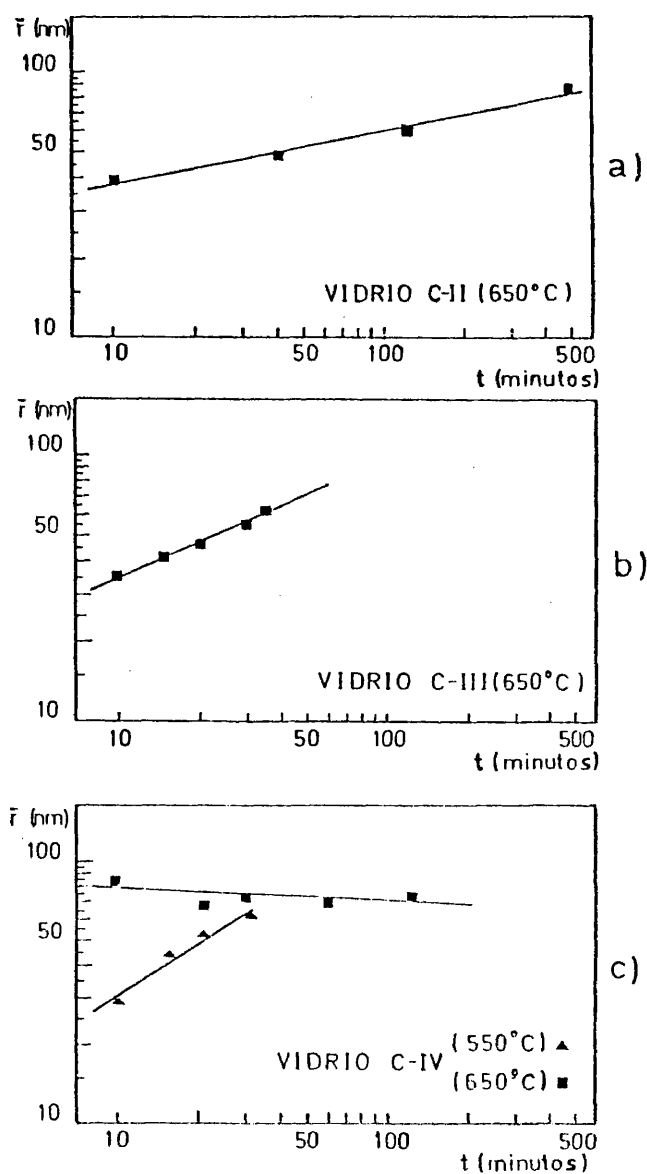


Fig. 24.- Variación del radio medio de las gotas de separación de fases en función del tiempo de tratamiento térmico de: a) Vidrio C-II tratado a 650°C, b) Vidrio C-III tratado a 650°C y c) Vidrio C-IV tratado a 550° y 650°C.

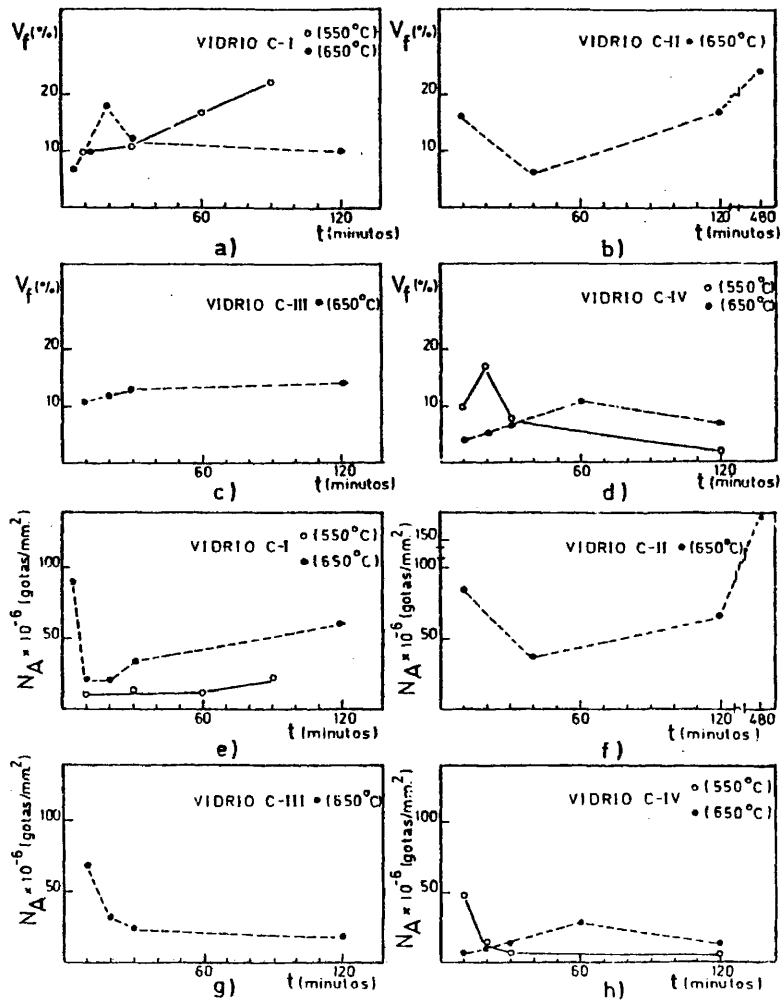


Fig. 25.- Variación de la fracción de volumen (a-d) y del número de gotas de fase separada por mm^2 (e-h) en función del tiempo de tratamiento térmico de los vidrios de $\text{Li}_2\text{O-SiO}_2$.

nifiesto que en estos vidrios es importante siempre. Después de un tiempo discretamente largo, como es el de 1 h de tratamiento, (a 650°C) se obtienen los valores aproximados que a continuación se indican: radio medio real de Fullman de fase separada (en nm): 50 para el vidrio C-I, 55 para el vidrio C-II y 75 para el C-III; tanto por ciento en volumen ocupado por la fase separada: 11 para el vidrio C-I, 8 para el vidrio C-II y 13 para el vidrio C-III.

Puede verse que, en estos casos, al aumentar la proporción de litio aumenta el tamaño medio de las gotículas de fase separada pero no así el volumen ocupado por la totalidad de las mismas, siendo este mínimo para el vidrio con un 30 % de Li_2O .

En cuanto a la posible influencia de este fenómeno en el de cristalización evidentemente debe ser distinto para las composiciones que caen dentro de la cúpula de inmiscibilidad (vidrios C-I, C-II y C-III) que para la que se halla fuera (vidrio C-IV).

Observando lo que ocurre con las tres primeras podemos ver que los vidrios en los cuales las gotículas adoptan una distribución preferencial (ver observaciones directas por microscopía electrónica), es decir, los C-II y C-III, cristalizan de modo que a partir de ellos se produce directamente la fase cristalina final: el disilicato de litio; en cambio en el caso del vidrio C-I en el que no se observa ese tipo de ordenación en su fase separada,

la formación de disilicato de litio se apoya en la del metasilicato de litio, que aparece como fase intermedia. Es decir, parece que la existencia de una cierta distribución preferencial en el fenómeno de separación de fases puede simplificar el subsiguiente fenómeno de cristalización. Aunque estas observaciones no indican una relación clara entre separación de fases y evolución del fenómeno de cristalización en estos vidrios, sí parece advertirse que una ordenación preferencial de las gotículas de fase separada puede apoyar la formación directa de fases cristalinas finales, tales como lo es el disilicato de litio aquí, sin pasar a través de otras fases cristalinas intermedias.

En algunos de estos vidrios se ha podido observar el fenómeno de doble separación de fases, es decir, la separación dentro de la fase separada. Este fenómeno no se sabe que haya sido detectado con anterioridad en vidrios como los que aquí se estudian; como se sabe, fué particularmente estudiado por Vogel (29) en vidrios bóricos. Con frecuencia las grandes gotas observadas en estos casos se hallan rodeadas de un espacio vacío (Fig. 26). En el interior de las grandes gotas pueden verse otras y, además, formas cristalinas. El radio de las gotículas mayores, medido directamente sobre fotografía, es de 1-2 μ m; el de las pequeñas exteriores a éstas es de 38 nm y el de las interiores, de 78 nm, si bien entre éstas puede haber cristales.

Para unos autores (opiniones recogidas por Matusita) (96) la nucleación, en vidrios como los aquí estudiados,



Fig. 26.- Algunas microfotografías electrónicas de la superficie de fractura del material obtenido a partir del vidrio C-II con un tratamiento térmico largo de 8 h. a 550°C.

tiene lugar en la interfase gota separada-matriz vítrea. Otros, como Hing y Mc Millan (50), refiriéndose a composiciones próximas a la del C-II, dicen que su cristalización comienza en la matriz vítrea.

Nuestros resultados nos inducen a pensar que en aquellos vidrios entre los aquí estudiados cuyas composiciones se hallan dentro de la cúpula de inmiscibilidad, es decir, en los C-I, C-II y C-III, la cristalización, aunque ocurra en la interfase gotícula-matriz, tiene lugar también en el interior de las gotas de fase separada; en estos casos, un adecuado control del fenómeno de separación de fases debe ser definitivo para controlar el fenómeno de cristalización.

En el caso del vidrio C-IV, con composición situada fuera de la cúpula de inmiscibilidad, su cristalización resulta difícil de controlar; en él debe tener lugar fundamentalmente a partir de la matriz.

No hay que olvidar, por otra parte, que en estos vidrios existe una gran tendencia a producirse cristalizaciones de disilicato de litio acicular desde la superficie, en dirección perpendicular a ella y que hay que cuidar, al menos, de aminorarla en lo posible.

VI.3.1.2. Sistema $\text{Li}_2\text{O-SiO}_2$ con agentes nucleantes.

En estos ensayos se comienza incorporando a los vidrios anteriores: C-I, C-II, C-III y C-IV los siguientes óxidos: V_2O_5 , MnO_2 y Cr_2O_3 , en proporción del 1 %

molar. Al observar que en el caso del Cr_2O_3 no se disuelve toda la cantidad añadida, se hace un estudio previo de cristalización con él en el vidrio C-I. Son ensayadas las proporciones siguientes: 0,05; 0,1; 0,3 y 0,6 mol. Por difracción de rayos X se ha comprobado que con el 0,3% existe ya alguna cristalización en el vidrio original. Se hacen ensayos térmicos en los materiales con proporciones inferiores de Cr_2O_3 y finalmente se elige la del 0,1% como más apropiada.

Así, a los vidrios citados se les incorpora 1% de V_2O_5 , 1% de MnO_2 y 0,1% de Cr_2O_3 y se les somete, como en el caso de los vidrios desprovistos de nucleantes, a temperaturas comprendidas entre los 450 y los 650°C, 2 h. Los vidrios originales y los productos de los distintos tratamientos térmicos, son estudiados por difracción de rayos X y por microscopía electrónica.

Los resultados cualitativos obtenidos por el primero de los métodos citados (Figs. 27-30) ponen de manifiesto las fases ya identificadas en las muestras sin nucleantes: el disilicato de litio cuando los vidrios de partida son los C-I y C-II y este compuesto y el metasilicato de litio, cuando se parte de los vidrios más ricos en litio, los C-III y C-IV. Acompañan a estos compuestos pequeñas cantidades de sílice cristalina. Por otra parte, la comparación de estas figuras con la 18, muestra una acción de frenado de la cristalización por parte de los agentes nucleantes. Así, puede verse que, incluso en el caso del



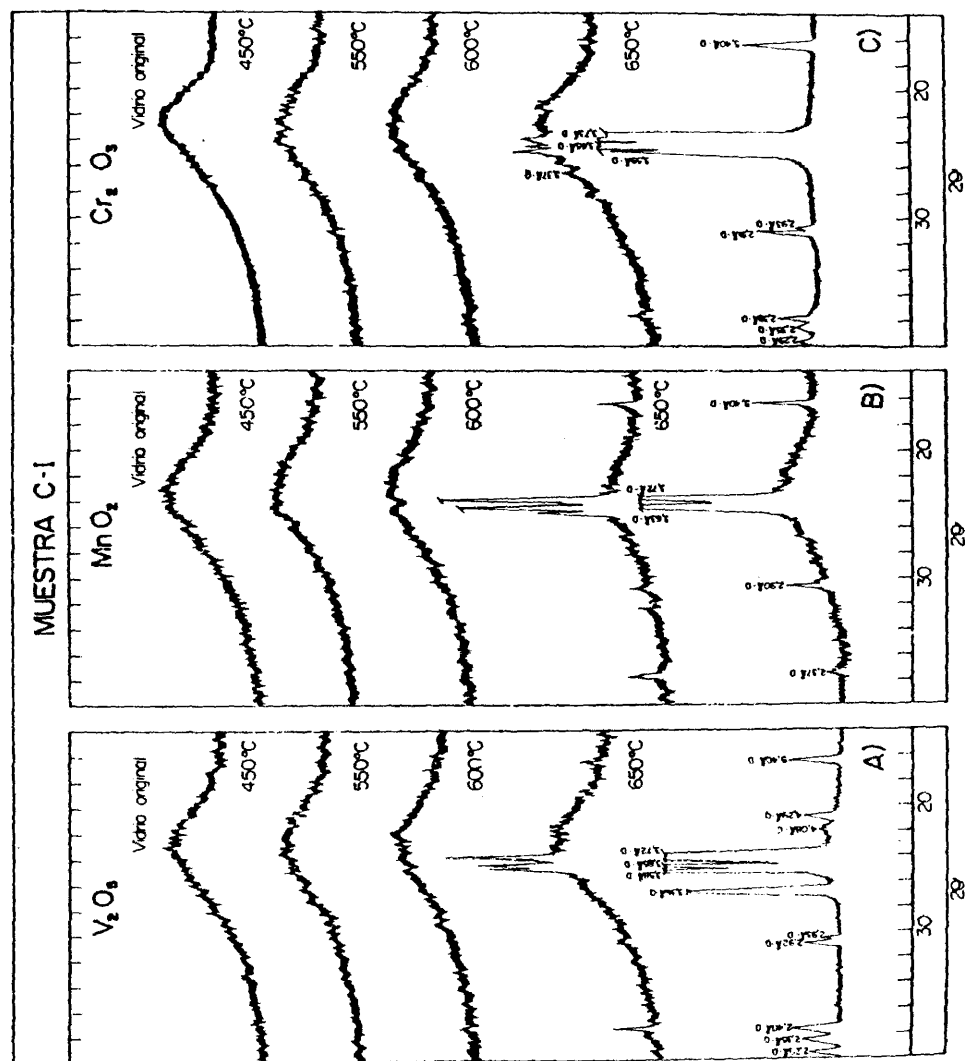


Fig. 27.- Diagramas de difracción de rayos X de los materiales obtenidos a partir del vidrio C-I con agentes nucleantes y 2 h. de tratamiento térmico.
D = $Li_2O \cdot 2SiO_2$; C = SiO_2 (cristobalita) y Q = SiO_2 (cuarzo).

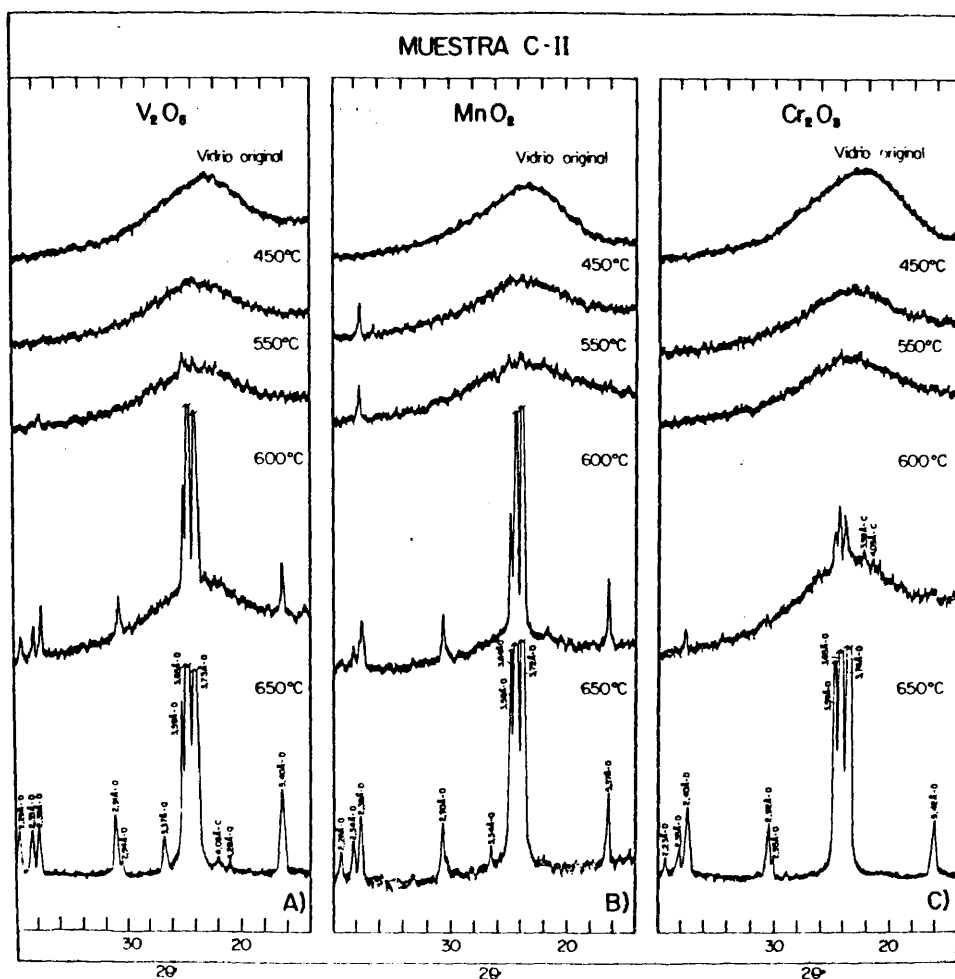


Fig. 28.- Diagramas de difracción de rayos X de algunos de los materiales obtenidos a partir de los vidrios C-II de Li_2O-SiO_2 con agentes nucleantes y 2 h. de tratamiento térmico.

D = $Li_2O \cdot 2SiO_2$; C = SiO_2 (cristobalita) y
Q = SiO_2 (cuarzo):

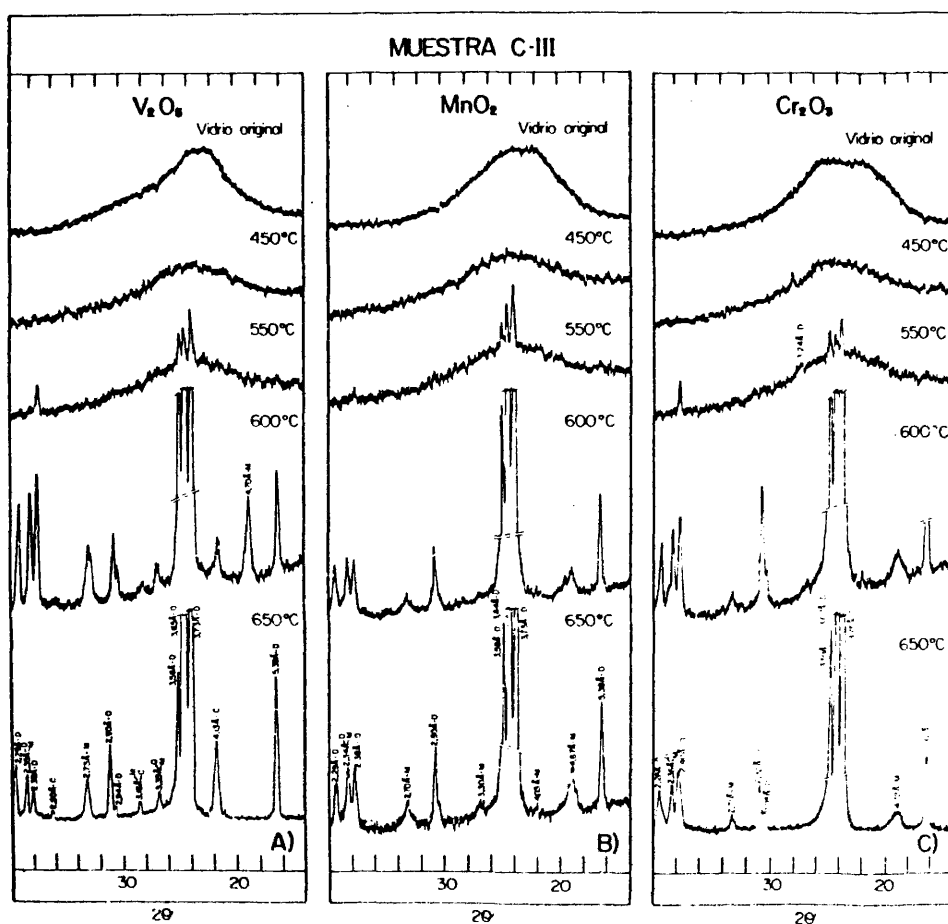


Fig. 29.- Diagramas de difracción de rayos X de algunos de los materiales obtenidos a partir de vidrios C-III de Li_2O-SiO_2 con agentes nucleantes y 2 h. de tratamiento térmico.
D = $Li_2O.2SiO_2$; M = $Li_2O.SiO_2$; C = SiO_2 (cristobalita) y Q = SiO_2 (cuarzo).

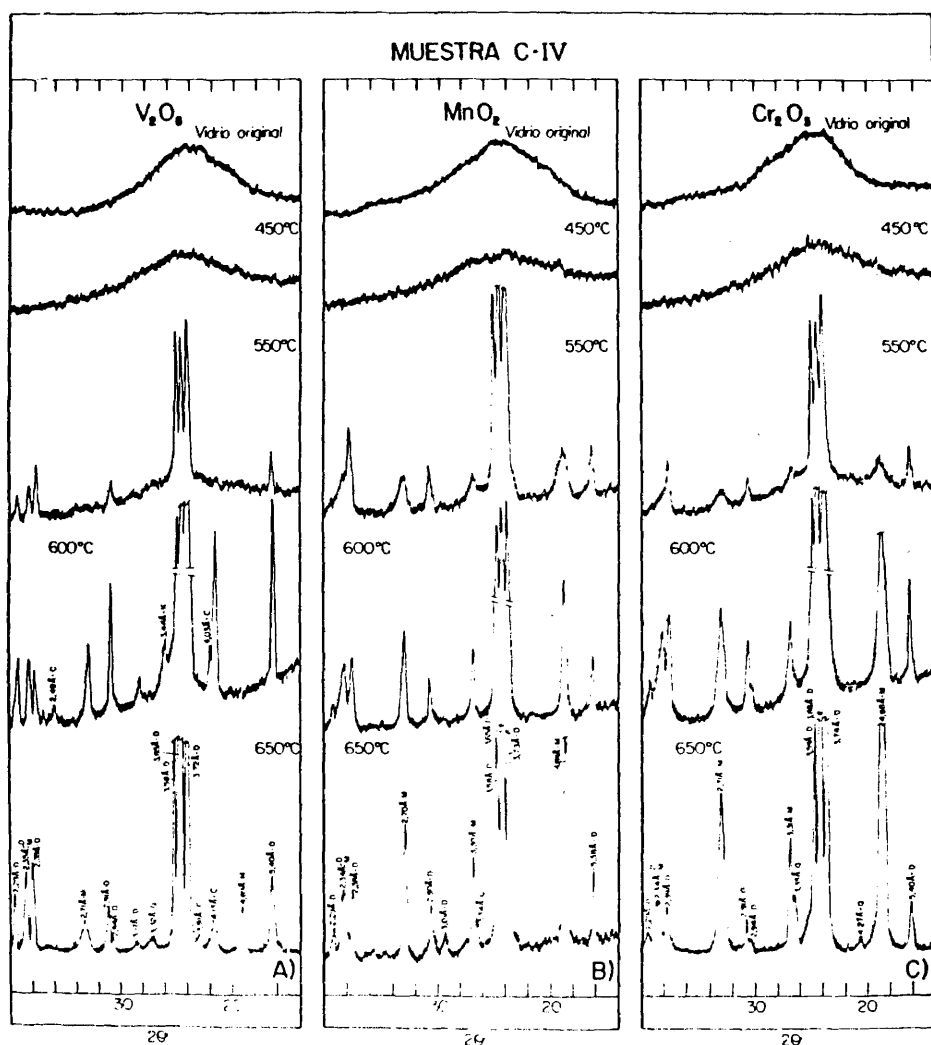


Fig. 30.- Diagramas de difracción de rayos X de algunos de los materiales obtenidos a partir de vidrios C-IV de Li_2O-SiO_2 con agentes nucleantes y 2 h. de tratamiento térmico.
D = $Li_2O \cdot 2SiO_2$; M = $Li_2O \cdot SiO_2$; C = SiO_2 (cristobalita y Q = SiO_2 (cuarzo).

vidrio C-IV, el más fácilmente cristalizable, aquellas líneas débiles que aparecen en el diagrama del vidrio original sin nucleantes desaparecen cuando éstos existen.

El conocimiento de los materiales en los que la cristalización comienza a ser significativa es de especial interés por sí misma y como paso previo a la proyección de futuros ensayos. Por ello se realiza el análisis cuantitativo por difracción de rayos X en los productos resultantes de tratar los vidrios en cada uno de los agentes nucleantes ensayados, a 550°C durante 2 h. Los resultados obtenidos se recogen en la Tabla VI. El conjunto de estos resultados y los anteriores indica que, si bien en los tratamientos más débiles los agentes nucleantes frenan el proceso de cristalización en los cuatro vidrios ensayados, en el de 550°C, 2 h, ejercen este efecto sólo si la composición de los vidrios cae dentro de la cúpula de inmiscibilidad (C-I, C-II y C-III). Cuando esto no ocurre (vidrio C-IV) el fenómeno se ve favorecido; en efecto, el tanto por ciento de cristalización que para el vidrio sin nucleantes es del 22 % pasa a ser del 28 % con V_2O_5 , del 78 % con MnO_2 y del 32 % con Cr_2O_3 .

En términos generales, estos resultados están de acuerdo con los obtenidos por algunos autores como Partridge y col. (97) y Tomozawa (91) todos los cuales llegan a resultados parecidos en vidrios próximos a los aquí estudiados utilizando como nucleantes el V_2O_5 y el P_2O_5 , no siendo coincidentes en cambio los resultados a que llegan otros, tales como Hing y Mc Millan (50) y Jaccodine (90).

TABLA VI

EFFECTO DE LOS AGENTES NUCLEANTES SOBRE LA PROPORCION DE FASES CRISTALINAS OBTENIDAS CON TRATAMIENTO TERMICO DE LOS VIDRIOS ORIGINALES A 550°C DURANTE DOS HORAS.

Composiciones	% peso							
	Sin nucleante		con V_2O_5		con MnO_2		con Cr_2O_3	
	D	H	D	H	D	H	D	H
C - I	5	-	-	-	-	-	-	-
C - II	3	-	2	-	1	-	1	-
C - III	16	-	5	-	5	-	3	-
C - IV	13	7	28	-	45	29	24	6
								2

D = disilicato de litio ($Li_2O \cdot 2SiO_2$)

H = metasilicato de litio ($Li_2O \cdot SiO_2$)

Q = cuarzo (SiO_2)

Por otra parte, según estos mismos resultados, la acción del V_2O_5 aparece como distinta, al menos respecto al vidrio C-IV, a la del MnO_2 y del Cr_2O_3 . En efecto, el primero de ellos conduce a la formación del disilicato de litio como única fase cristalina, en tanto que en los otros dos aparece, como en el producto sin nucleantes, metasililicato de litio y sílice cristalina; la proporción de metasilicato aumenta claramente con el MnO_2 (pasa del 7% al 29%) y se mantiene cuando el nucleante utilizado es el Cr_2O_3 .

Ya otros autores encuentran que el V_2O_5 (junto con el P_2O_5 y el GeO_2) tienen como agentes nucleantes un comportamiento distinto a los otros óxidos.

Como iniciación de futuros ensayos sobre este problema que, por otra parte, se sale de los objetivos del presente trabajo, hemos obtenido los espectros de absorción óptica para obtener información de cómo se hallan los componentes catiónicos de los agentes nucleantes. Los resultados obtenidos aparecen en la Fig. 31. Así, se ha comprobado la presencia de iones V^{5+} por la banda de 365 nm, de iones Mn^{3+} por la banda de 525 nm y de iones de Cr^{3+} por la de 380 nm. Pensamos que el V_2O_5 debe incorporarse en la red vítrea a nivel de óxido formador, descompensando las cargas de los primitivos SiO_4^- , pudiendo actuar los óxidos de manganeso y cromo más a nivel de óxidos intermedios.

Bajo el punto de vista práctico, el V_2O_5 aparece como

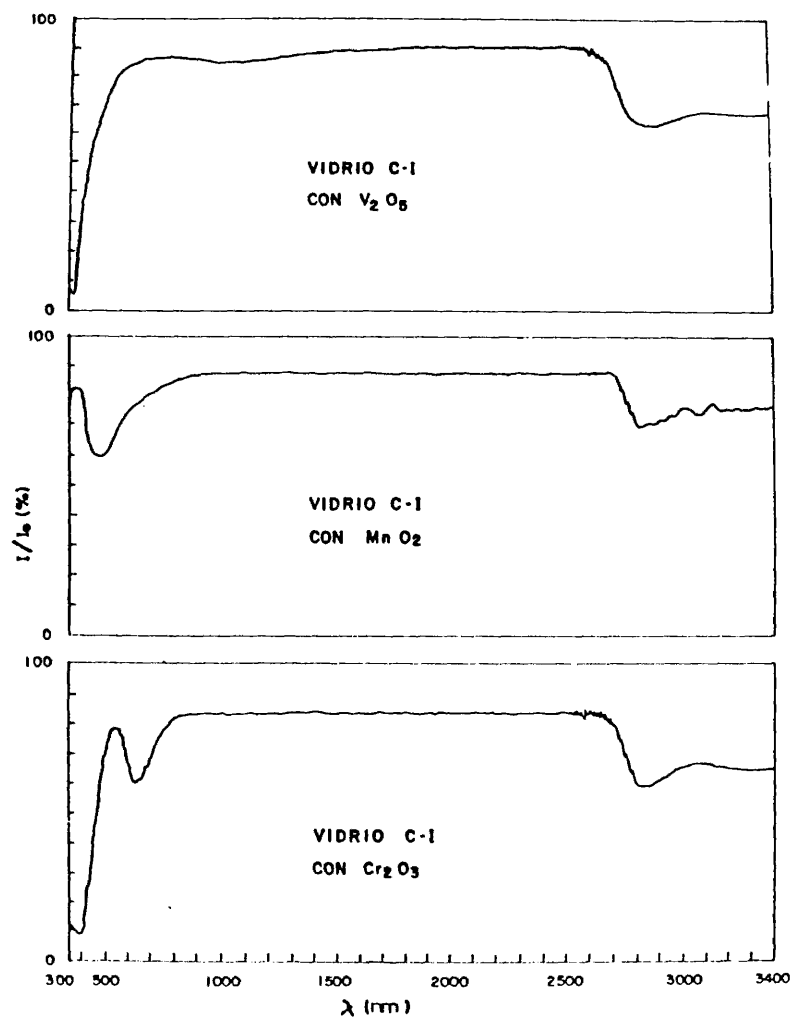


Fig. 31.- Espectros de absorción óptica de los vidrios de composición C-I del sistema Li_2O-SiO_2 en los que se han incluido como agentes nucleantes: V_2O_5 , MnO_2 y Cr_2O_3 .

nucleante más conveniente puesto que, frenando como todos el proceso de cristalización, la conduce además a la formación del compuesto más propicio a la finalidad del trabajo, el disilicato de litio.

El material mejor entre los sometidos al análisis cuantitativo resulta ser el que se forma a 550°C, 2 h, siendo el vidrio de partida el C-IV con V_2O_5 al 1 %.

Algunos de los resultados obtenidos por microscopía electrónica pueden verse en las Figs. 32-35.

En el caso del vidrio C-I, 550°C, de acuerdo con los resultados de rayos X, no se aprecia la presencia de cristales; sin embargo, sí aparecen recintos, que pueden significar un orden en la estructura vítrea (Fig. 32). Estos recintos son vermiculares y paralelamente dispuestos entre sí, cuando los óxidos incorporados son el V_2O_5 o el MnO_2 ; cuando se incorpora Cr_2O_3 la ordenación existe pero los recintos no se hallan orientados entre sí.

A 600°C no aparecen ya estos recintos de precristalización y existen numerosos cristales de disilicato de litio con acusada perfección morfológica. A 650°C los cristales de ese compuesto han crecido ostensiblemente y ocupan la mayoría de los campos observados.

En el vidrio C-II (Fig. 33) se observan fenómenos parecidos a los señalados en el caso anterior; los recintos de precristalización, en este caso, se aprecian especialmente cuando el agente nucleante utilizado es el V_2O_5 .

En lo que se refiere al vidrio C-III (Fig. 34), cual-

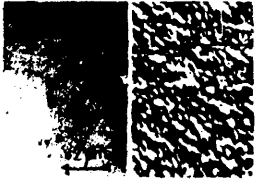





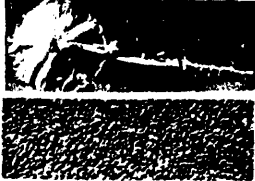

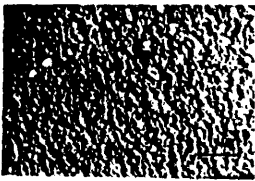
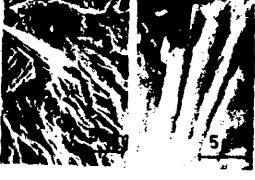
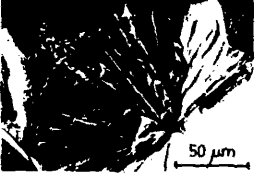

MUESTRA T (°C)	C - I		
	V ₂ O ₅	MnO ₂	Cr ₂ O ₃
450			
550			
600			
650			

Fig. 32.- Microfotografías electrónicas de la superficie de fractura de algunos de los materiales obtenidos a partir de vidrios C-I del sistema Li₂O-SiO₂ con agentes nucleantes y con tratamientos térmicos de 2 h.





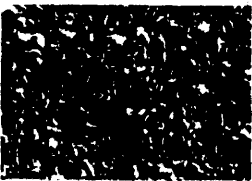


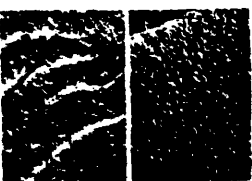



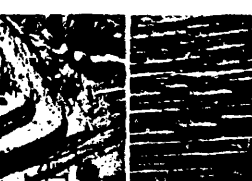
MUESTRA T(°C)	C - II		
	V ₂ O ₅	Mn O ₂	Cr ₂ O ₃
450			
550			
600			
650			

Fig. 33.- Microfotografías electrónicas de la superficie de fractura de algunos de los materiales obtenidos a partir de vidrios C-II del sistema Li₂O-SiO₂ con agentes nucleantes y tratamientos térmicos de 2 h.



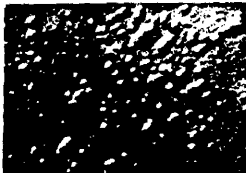


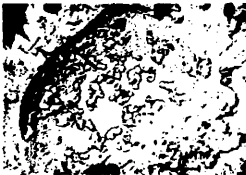
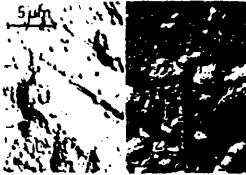
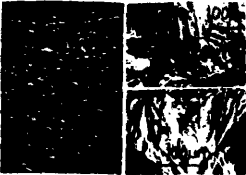




MUESTRA T(°C)	C - III		
	V ₂ O ₅	Mn O ₂	Cr ₂ O ₃
450			
550			
600			
650			

Fig. 34.- Microfotografías electrónicas de la superficie de fractura de algunos de los materiales obtenidos a partir de vidrios C-III del sistema Li₂O-SiO₂ con agentes nucleantes y con tratamientos térmicos de 2 h.

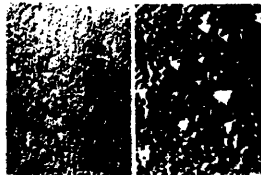




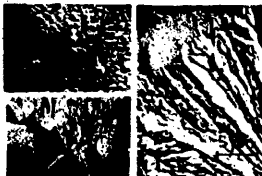


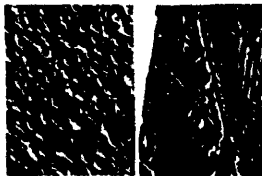

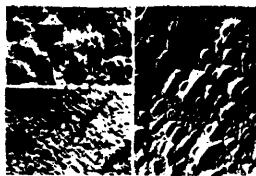

MUESTRA T(°C)	C - IV		
	V ₂ O ₅	Mn O ₂	Cr ₂ O ₃
450			
550			
600			
650			

Fig. 35.- Microfotografías electrónicas de la superficie de fractura de algunos de los materiales obtenidos a partir de vidrios C-IV del sistema Li₂O-SiO₂ con agentes nucleantes y con tratamientos² térmicos de 2 h.

quiera que sea el nucleante, en el producto del tratamiento a 450°C, aparecen en cantidad apreciable formas cristalinas, aunque por rayos X no se detecta la presencia de esos cristales. En el producto obtenido a 550°C aparecen los mismos cristales de formas imperfectas pero en mayor proporción (ya éstos son detectados claramente por rayos X). También en este caso aparecen recintos vermiculares en los productos obtenidos a esta temperatura. Recordemos que también aquí la presencia de nucleantes retarda la cristalización. Puede verse, por otra parte, el gran crecimiento de los cristales sufrido entre los 600 y los 650°C.

Los productos del tratamiento térmico del vidrio C-IV con agentes nucleantes (Fig. 35) presentan el aspecto que podría esperarse: a 450°C superficies de fractura con algún cristal imperfecto, y abundante separación de fases en su fase vítrea; a temperaturas superiores, cristales perfectos especialmente esferulíticos de disilicato de litio.

En cuanto a la acción de los agentes nucleantes en el fenómeno de separación de fases pueden destacarse algunos hechos como los siguientes: Parece advertirse que los tres óxidos, especialmente el de vanadio, aumenta la zona de inmiscibilidad de estos vidrios, hecho que está de acuerdo con lo observado por Tomozawa (91). Asimismo, se aprecia la aparición reiterada de recintos vermiculares, como si los agentes nucleantes, particularmente el V_2O_5 , favo-

reciera su formación. Podría decirse que, en alguna medida, los agentes nucleantes hacen que, a temperaturas moderadas, se dificulte la formación de cristales, desviando la utilización de la energía hacia la creación de recintos de precristalización. Este hecho respondería a opiniones de diversos autores, (65) (66) en cuanto a que una menor energía de activación del fenómeno de separación de fases aumenta el valor de la energía de activación del fenómeno de cristalización. A él nos referimos ya con anterioridad al comentar las figuras 27, 28 y 29.

Por otra parte, en algunos de estos recintos aparecen formas cuadrangulares de unas $0,3 \mu\text{m}$ de lado que aunque no detectadas por rayos X, deben corresponder a cristalizaciones incipientes. Pensamos que la existencia de estos recintos debe influir en la ordenación de iones y, por tanto, en la cristalización de estos materiales.

En un número estimable de microfotografías se han realizado medidas aproximadas de estos recintos. Así se han obtenido los siguientes valores aproximados:

550°C/2h.	V_2O_5	Cr_2O_3
C - I	$7 \times 3 \mu\text{m}$	—
C - II	$10 \times 2,3 \mu\text{m}$	$20 \times 3,5 \mu\text{m}$
C - III	$8 \times 2 \mu\text{m}$	$150 \times 8 \mu\text{m}$

Si comparamos estos resultados con los de la Tabla VI, observamos la posibilidad de que exista una relación entre

tamaño de los recintos a que aludimos y efecto inhibidor del proceso de cristalización, del agente nucleante ensayado; parece ser que cuanto mayor es ese recinto de pre-cristalización mayor es el efecto retardante ejercido por el óxido sobre la cristalización del vidrio.

Las medidas cuantitativas relacionadas con el fenómeno que ahora estudiamos se realiza en uno de los vidrios, el C-I. Se limita aquí a una muestra porque, como se sabe, las operaciones que el mencionado estudio necesita son numerosas y realizarlas en todas las muestras alargaría en demasía el trabajo; esto no quiere decir que no se aborde su realización más adelante. Se ha elegido la muestra C-I en esta ocasión porque en ella, a causa de su constitución, es más fácil seguir este fenómeno de separación de fases. De entre los agentes nucleantes, elegimos los óxidos de vanadio y de manganeso porque, al ser incorporados en una proporción mayor, la homogeneización de las composiciones es más fácil.

Algunos de los resultados obtenidos aparecen en la Fig. 36. Puede verse que los valores aproximados del radio medio real de Fullman son los siguientes: (en 60 min.)

Muestra Ta C.	C-I	C-I con V_2O_5	C-I con MnO_2
	nm		
450	30	45	40
500	50	70	47
550	96	70	50
650	50	75	63

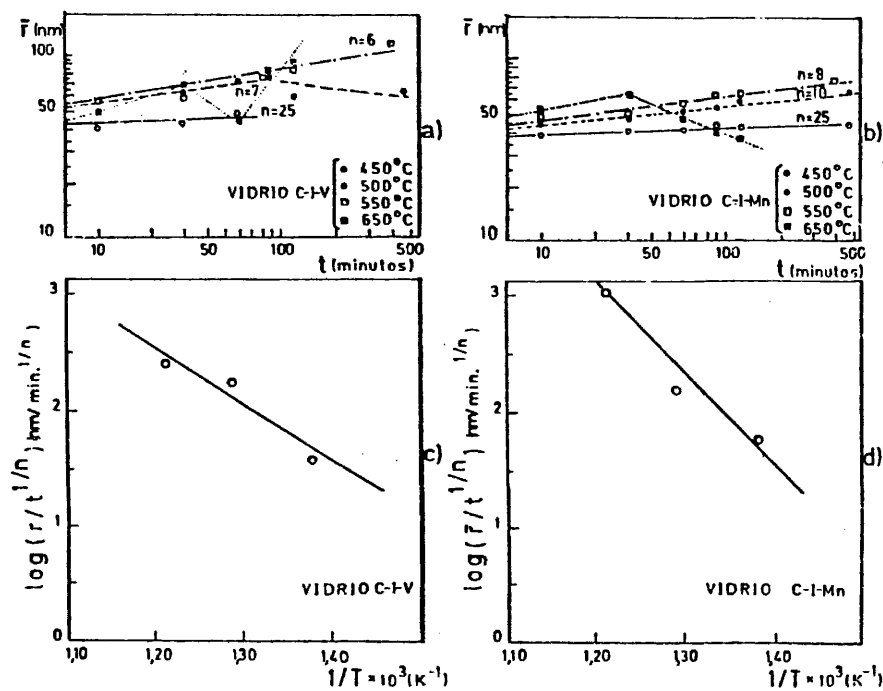


Fig. 36.- a) y b) Variación del radio medio de las gotas de separación de fases en función del tiempo de tratamiento térmico de los vidrios C-I-V y C-I-Mn. c) y d) Gráficas para la determinación de la energía de activación del proceso de separación de fases de los vidrios C-I-V y C-I-Mn.

Los valores calculados para la energía de activación del fenómeno son: 104,5 kJ/mol cuando el agente nucleante es el V_2O_5 y 176 kJ/mol, cuando el compuesto adicionado es el MnO_2 . Como el valor obtenido para el mismo vidrio es de 209 kJ/mol (pág.104), queda claro que los dos óxidos disminuyen esta energía y que es claramente más activo el primero de ellos. Es, por otra parte, este mismo óxido, el V_2O_5 , el que provoca mayores aumentos en el tamaño de las gotículas.

Resumiendo estos resultados, puede verse que el fenómeno de separación de fases, en las condiciones de estos ensayos, es importante, especialmente en los vidrios con contenidos en Li_2O entre el 26 y el 30 %. Este fenómeno se ve favorecido por la presencia de los tres agentes nucleantes estudiados, especialmente por el V_2O_5 .

Se comprueba que una menor energía de activación del fenómeno de separación de fases, conduce a tamaños mayores de gotícula y de recintos de precristalización, conduciendo todo ello a un mayor retraso en la cristalización del vidrio, de acuerdo con lo hallado por otros autores.

La cristalización de estos vidrios parece tener lugar por diversos mecanismos, ocurriendo desde la matriz y en las gotículas de fase separada; se comprueba que domina ésta última cuando la composición del vidrio cae dentro de la cúpula de inmiscibilidad. Así, un control adecuado

del fenómeno de separación de fases en estos vidrios, en especial en los menos ricos en litio, aparece como fundamental para controlar su cristalización.

Los óxidos de vanadio, de manganeso y de cromo, en las proporciones ensayadas, aparecen beneficiosos para el fin con que son empleados, puesto que ejercen una moderada acción de frenado de la cristalización, que debe favorecer el control preciso en todo proceso vitrocerámico. Entre ellos da los mejores resultados el V_2O_5 ; este óxido, además, ayuda al enriquecimiento del producto en la fase que interesa, el disilicato de litio.

Estos resultados tienen aquí un valor orientativo particular en cuanto que los ensayos sobre los materiales que se pretende obtener, vidrio y vitrocristalinos del sistema $Li_2O-CdO-SiO_2$, serán realizados en las mismas condiciones que los llevados a cabo en estos del sistema parcial Li_2O-SiO_2 .

VI.3.2. Sistema $Li_2O-CdO-SiO_2$.

Según se dijo (pág. 58), en este trabajo se comenzó por observar el comportamiento en la fusión de 29 composiciones de este sistema (Tabla IV); los resultados de estos ensayos dan ya una clara orientación respecto a la zona de formación del vidrio; esta zona queda señalada por una línea discontinua en la Fig. 37.

Como también quedó dicho, se eligen para realizar en ellas los primeros ensayos de cristalización, las composi-

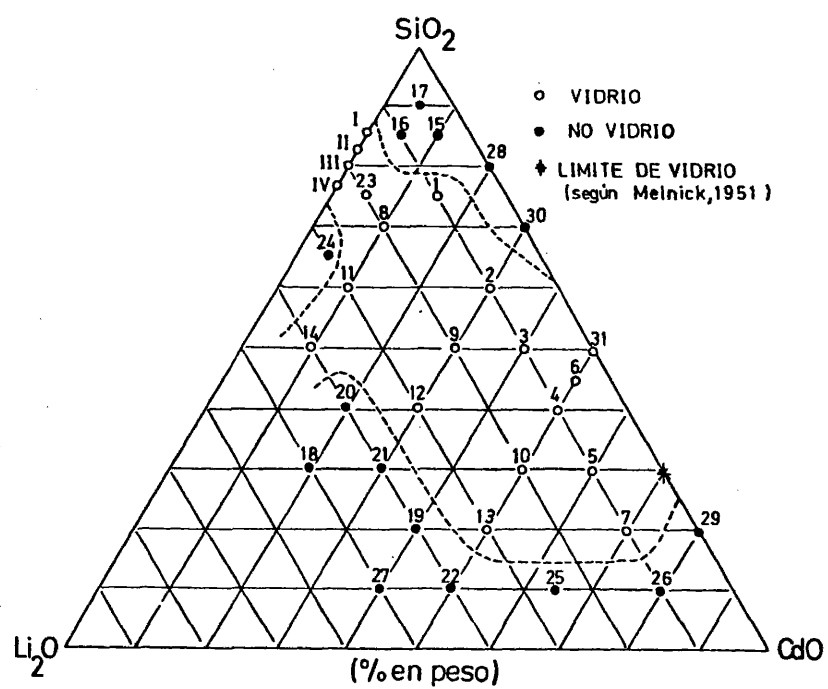


Fig. 37.- Zona de formación de vidrio a 1300°C del sistema ternario Li₂O-CdO-SiO₂.

ciones comprendidas entre los números 2 y 7 de la referida tabla. Los ensayos más precisos serán realizados en tres de estas composiciones, las denominadas A-2, A-3 y A-5.

VI.3.2.1. Estudio fisicoquímico.

VI.3.2.1.1. Sistema $\text{Li}_2\text{O}-\text{CdO}-\text{SiO}_2$ sin agentes nucleantes.

Los principales resultados obtenidos en el estudio de los materiales de este sistema por difracción de rayos X, son los que aparecen en las Figs. 38-41. Las Figs. 38 y 39 corresponden a los vidrios originales A-2, A-3, A-4, A-5, A-6 y A-7 y a los productos del tratamiento térmico de los mismos durante 2 h a temperaturas comprendidas entre los 550 y los 700°C. En la tabla VII se recoge el análisis químico de los tres componentes fundamentales de estos vidrios para tener una idea del desplazamiento que sufre su composición respecto a la original. Las Figs. 40 y 41 recogen la parte más importante de los diagramas obtenidos en los productos de tratar los mismos vidrios a 600°C durante tiempos de 2, 3 y 4 h. En los productos de los tratamientos térmicos de los vidrios A-2, A-3 y A-5 se hace además el análisis cuantitativo de las fases identificadas. Sus resultados son los que aparecen en las Tablas VIII y IX.

En la primera de las figuras citadas puede verse que el vidrio A-2, tratado durante 2 h a 550°C no da aún ninguna difracción. A 600°C, en cambio, se observa ya la pre

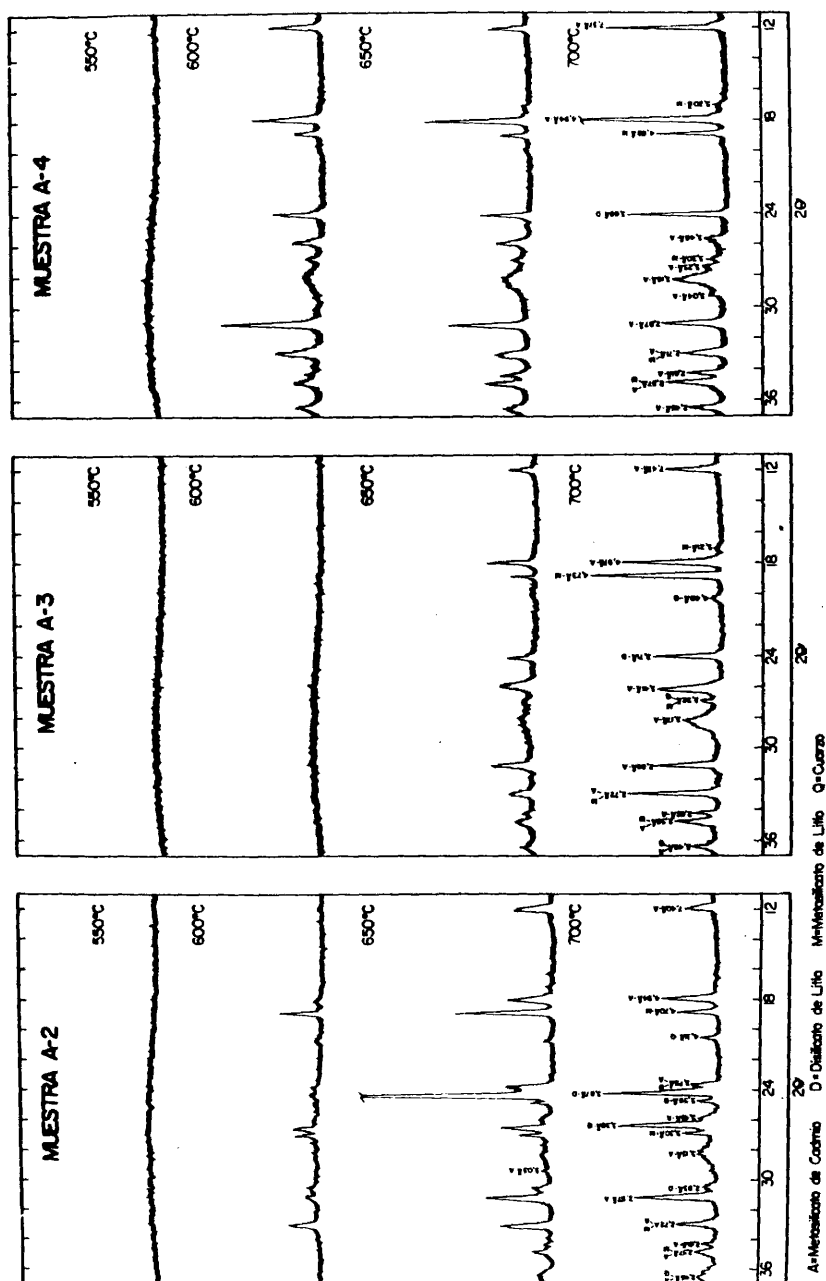


Fig. 38.- Diagrama de difracción de rayos X de algunos de los materiales obtenidos a partir de los vidrios A-2, A-3 y A-4 del sistema $\text{Li}_2\text{O}-\text{CdO}-\text{SiO}_2$ con tratamientos térmicos de 2 h.

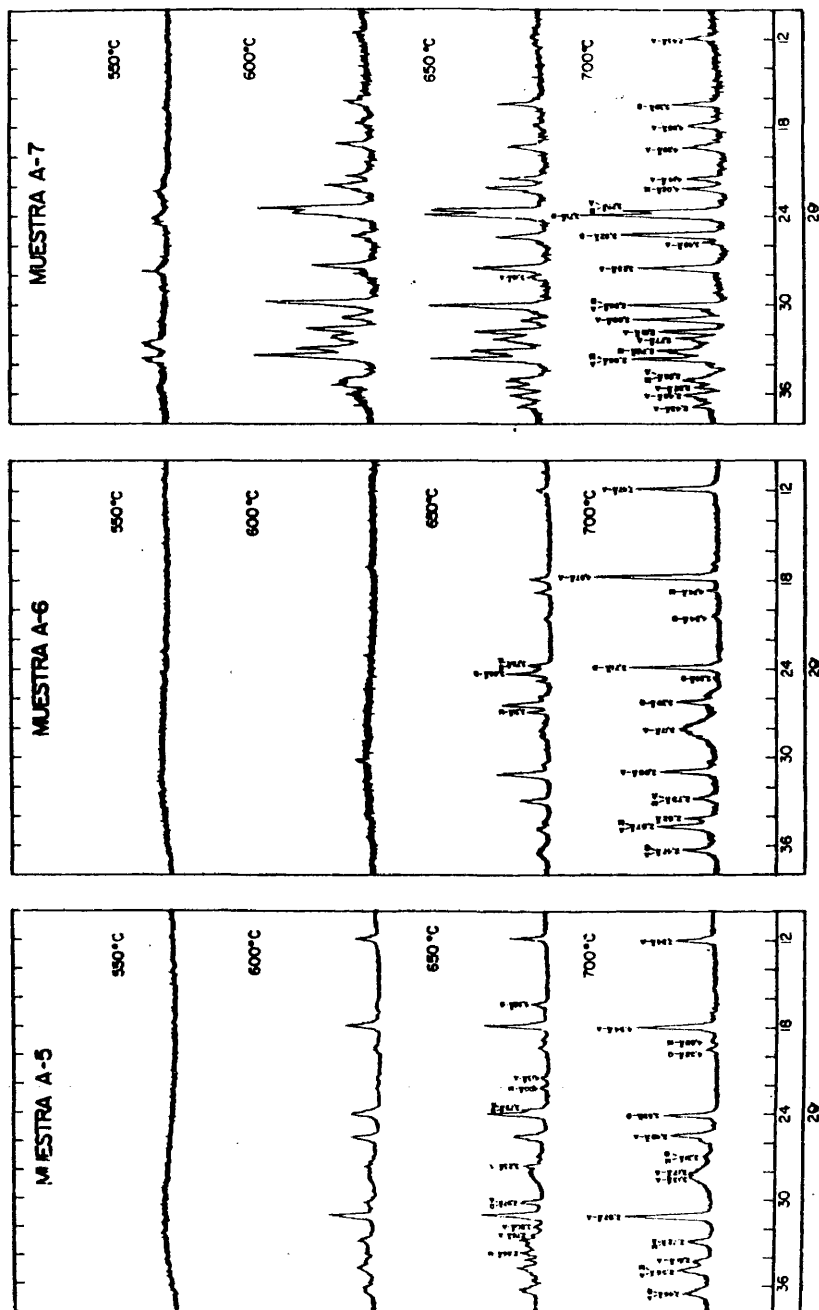


Fig. 39.- Diagramas de difracción de rayos X de algunos de los materiales obtenidos a partir de los vidrios A-5, A-6 y A-7 del sistema $\text{Li}_2\text{O}-\text{CdO}-\text{SiO}_2$ con tratamientos térmicos de 2 h.
A = $\text{CdO} \cdot \text{SiO}_2$; D = $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$; M = $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$; Q = SiO_2 (cuarzo).

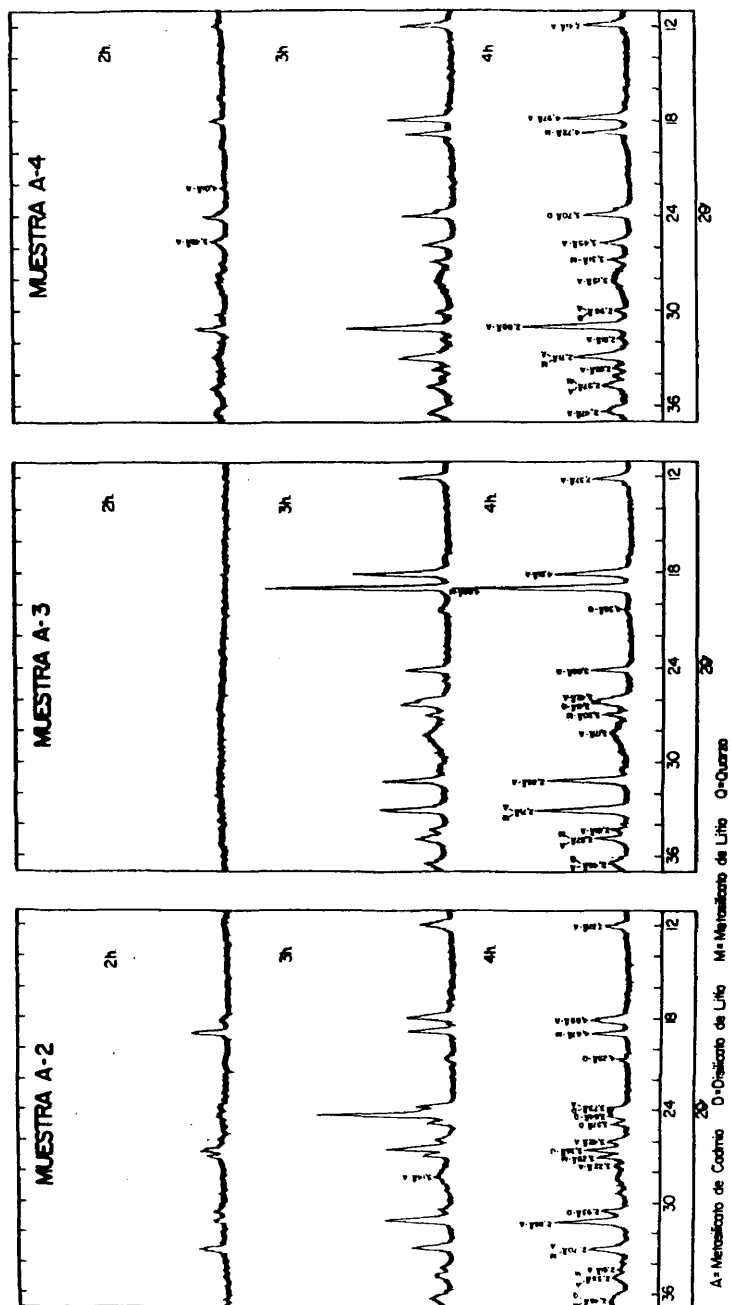


Fig. 40.- Diagrama de difracción de rayos X de algunos de los materiales obtenidos a partir de los vidrios A-2, A-3 y A-4 del sistema $\text{Li}_2\text{O}-\text{CdO}-\text{SiO}_2$ en función del tiempo de tratamiento térmico a 600°C.

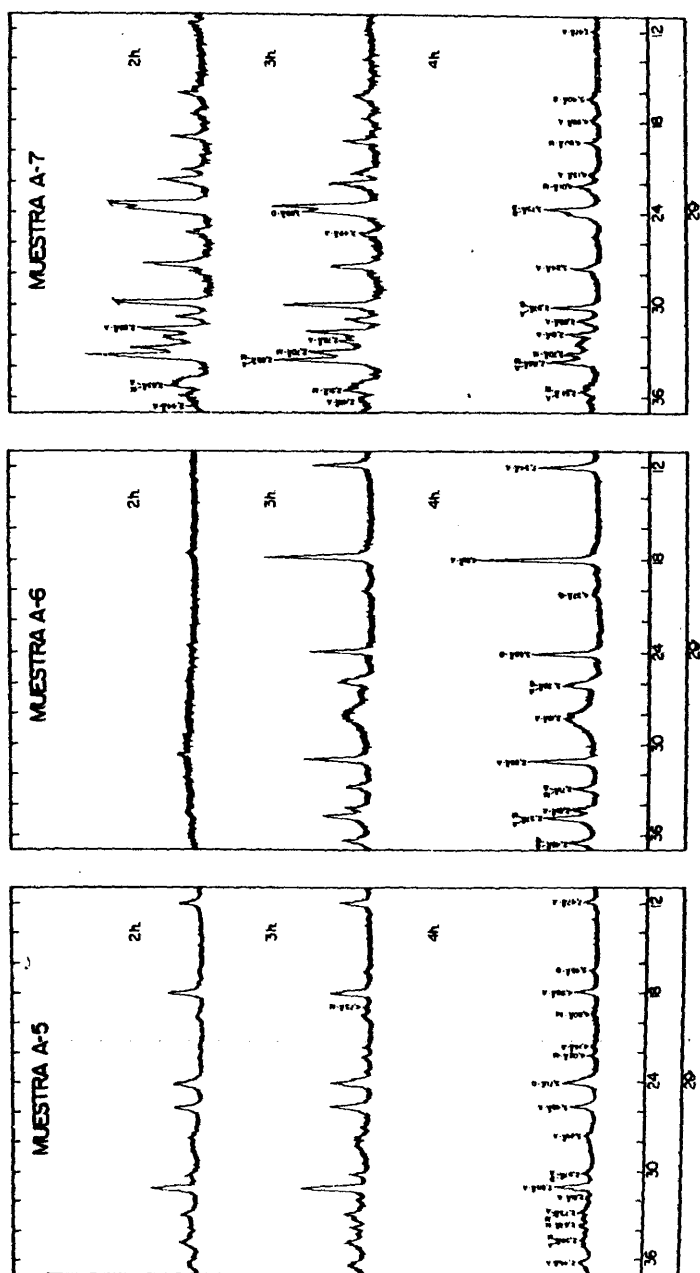


Fig. 41.- Diagrama de difracción de rayos X de algunos de los materiales obtenidos a partir de los vidrios A-5, A-6 y A-7 del sistema $\text{Li}_2\text{O}-\text{CdO}-\text{SiO}_2$ en función del tiempo de tratamiento térmico a 600°C .

A = $\text{CdO} \cdot \text{SiO}_2$; D = $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$; M = $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$; Q = SiO_2 (cuarzo).

TABLA VII

ANALISIS QUIMICO DE LOS PRINCIPALES COMPONENTES DE LOS
VIDRIOS AQUI ESTUDIADOS DE $\text{Li}_2\text{O}-\text{CdO}-\text{SiO}_2$.

VIDRIO	% peso		
	Li_2O	CdO	SiO_2
A-2	10,00	30,91	57,71
A-3	9,40	39,99	48,09
A-4	8,70	46,51	41,08
A-5	7,40	53,58	33,45
A-6	5,30	44,78	41,85
A-7	7,38	62,01	29,87

TABLA VIII

ACCION DE LA TEMPERATURA DE TRATAMIENTO DURANTE DOS HORAS SOBRE LA PROPORCION (%)
DE FASES CRISTALINAS DETERMINADAS POR DIFRACCION DE RAYOS X.

Composición	Temperatura (°C)	CdO.SiO ₂ d=4,92Å I=60	Li ₂ O.SiO ₂ d=4,70Å I=100	Li ₂ O.2SiO ₂ d=3,74Å I=60	SiO ₂ (cuarzo) d=3,34Å I=100
A-2	550	--	--	--	--
	600	2	14	3	4
	650	10	38	31	5
	700	15	15	5	7
A-3	550	--	--	--	--
	600	--	--	--	--
	650	8	6	11	--
	700	11	37	15	3
A-5	550	--	--	--	--
	600	9	13	4	--
	650	10	17	4	--
	700	11	22	5	4

TABLA IX

ACCION DEL TIEMPO DE TRATAMIENTO TERMICO A 600°C SOBRE LA PROPORCION (%) DE FASES
CRISTALINAS DETERMINADAS POR DIFRACCION DE RAYOS X.

Composición	Tiempo (horas)	$\text{CdO} \cdot \text{SiO}_2$ $d=4,92 \text{ \AA}$ I = 60	$\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ $d=4,70 \text{ \AA}$ I=100	$\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ $d=3,74 \text{ \AA}$ I=60	SiO_2 (cuarzo) $d=3,34 \text{ \AA}$ I=100
A-2	2	2	14	3	4
	3	14	18	9	10
	4	12	12	4	11
A-3	2	--	--	--	--
	3	11	38	11	3
	4	11	40	16	2
A-5	2	9	13	4	--
	3	16	10	3	--
	4	8	5	8	--

sencia de fases cristalinas con toda claridad. Existen las líneas más importantes del metasilicato de cadmio: 4,90; 3,24; 3,17; 2,87; 2,33 ... Å, de las cuales son exclusivas de ese compuesto las de longitudes de 4,90; 3,24 y 3,17 Å; aparecen, asimismo, las fundamentales del disilicato de litio: 3,74; 2,93; 3,65 ... Å y otras pertenecientes al diagrama del metasilicato de litio, tales como las de 4,71; 3,30; 2,70; 2,33 ... Å; pueden verse también difracciones características del cuarzo, como son las de 4,26 y 3,36 Å.

Cuando la temperatura es de 650°C. se observa un fuerte aumento en la cristalización del producto, identificándose las mismas fases que en el tratamiento anterior.

En el diagrama del tratamiento térmico a 700°C puede verse una disminución de la intensidad de las líneas características de estas fases.

En cuanto a los productos obtenidos a partir del vidrio A-3 se observa lo siguiente: En los diagramas correspondientes a 550°C y 600°C no aparecen síntomas de cristalización pero, en este último caso, sí que aparecen en los obtenidos con mayor sensibilidad para la realización del análisis cuantitativo; existen, en efecto, líneas débiles de metasilicato de cadmio y de metasilicato de litio, lo que puede ser la causa de la turbidez que se observa en la probeta correspondiente. En el diagrama del producto obtenido a 650°C, se pueden apreciar con claridad las líneas características del metasilicato de cadmio: 7,40;

4,94; 3,42; 3,29; 2,87 ... Å, líneas exclusivas del disilicato de litio tales como la de 3,69 Å y otras exclusivas del metasilicato de litio, como las de 4,70; 2,58 y 2,35 Å. Aparecen otras comunes a varios de estos compuestos; así la de 2,29 Å es común al disilicato de litio y al metasilicato de cadmio y las de 2,71 y 2,61 Å lo son al metasilicato de litio y al metasilicato de cadmio. A 700°C aparecen las mismas líneas con intensidad mayor.

El comportamiento de las muestras A-4 y A-5 es parecido; en ambos casos a 600°C la cristalización es evidente. Los compuestos identificados son los mismos que en casos anteriores. A mayores temperaturas, en los dos casos, no se observan cambios importantes.

En la muestra A-6 existe un retraso en la cristalización, siendo su comportamiento comparable al demostrado por la A-3.

En el vidrio A-7, con sólo un 27,4 % mol de SiO_2 , como cabría esperar, la tendencia a cristalizar es grande y a 600°C aparece un claro diagrama de difracción mostrando, como siempre, líneas de metasilicato de cadmio, metasilicato de litio, disilicato de litio y sílice cristalina.

En cuanto a la acción del tiempo en los tratamientos a 600°C, los correspondientes diagramas de difracción de rayos X (Figs. 40 y 41) indican lo siguiente:

El vidrio A-2, que ya aparece algo cristalizado después de 2 h de tratamiento, presenta un diagrama más rico en líneas y las intensidades de éstas son mayores cuando

el tratamiento ha sido de 3 h que cuando ha sido de 4 h; la cristalización, en este caso, parece retroceder.

En cuanto al vidrio A-3 puede verse que la cristalización importante tiene lugar entre dos y tres horas de tratamiento. Lo mismo que en el estudio de la acción de la temperatura, se observa aquí que el comportamiento de los vidrios A-3 y A-6 es muy parecido, siendo, a igualdad de las demás condiciones, los que presentan mayor inercia frente al proceso de cristalización. Es este un factor positivo que parece que va ligado a proporciones SiO_2/MO próximas a la unidad.

Por otra parte, el conjunto de estas observaciones indican que los vidrios comienzan a presentar cristalización apreciable en tratamientos de 2 h entre 600 y 650°, y en tratamientos a 600°C, entre 2 y 3 h.

En cuanto a la sílice cristalina identificada en estos productos se observa que, sólo cuando se parte del vidrio más rico en SiO_2 sus líneas coinciden prácticamente con las del cuarzo; al disminuir la proporción de SiO_2 , espaciados como el de 4,26 Å desaparecen para dar paso a otros mayores como el de 4,50 Å. Esto hace pensar en la presencia de otras formas de sílice tales como la sílice-O o la keatita.

Pueden existir en estos materiales soluciones sólidas. Así, se observa la presencia reiterada de desplazamientos en algunos espaciados, cuando aumenta la temperatura de tratamiento térmico; en la composición A-2, dos líneas im

portantes del metasilicato de cadmio presentan (en \AA) los valores siguientes en los productos obtenidos a las temperaturas que se indican:

600°C.	650°C.	700°C.
7,29	7,31	7,40
4,90	4,92	4,94

En la composición A-3 estas líneas presentan a 650° y a 700°C, los valores siguientes:

650°C.	700°C.
7,40	7,47
4,94	4,97

En las composiciones más ricas en cadmio esta variación es menos clara.

Ogura y colaboradores (98) en un estudio sobre vitrocristalinos del sistema $\text{Li}_2\text{O-SiO}_2$, comprueban la existencia de soluciones sólidas, según los autores, por disolución del exceso de sílice de la matriz vítrea en el disilicato de litio. Resultados parecidos hemos hallado nosotros en el estudio de materiales de ese sistema en el que se observan desplazamientos de las líneas características del citado compuesto. En el caso que ahora nos ocupa podría ocurrir un fenómeno parecido respecto al metasilicato de cadmio, puesto que esos desplazamientos se observan precisamente en las composiciones más ricas en sílice.

En cuanto a los resultados del análisis cuantitativo por difracción de rayos X (Tablas VIII y IX) puede verse lo siguiente:

La proporción de metasilicato de cadmio, en general, aumenta con la temperatura en los tratamientos de 2 h, para las tres composiciones ensayadas, siendo a la temperatura máxima (700°C), 15% para la A-2 y 11% para las A-3 y A-5.

En cuanto a la evolución de los silicatos de litio se observa que cuando el vidrio que se trata es el A-2, es decir el más pobre en litio, las proporciones tanto de metasilicato como de disilicato pasan por un máximo a 650°C. Cuando los vidrios de partida son el A-3 o el A-5, las proporciones de ambos silicatos son máximas a la temperatura mayor del ensayo. El cambio de la viscosidad con la temperatura en el vidrio A-2, más rico en SiO_2 ha podido ayudar a la redisolución de los silicatos de litio aquí observada.

Respecto a la evolución de estas fases con el tiempo de tratamiento a 600°C, puede verse que la máxima proporción de metasilicato de cadmio en los tres vidrios considerados se produce después de 3 h de tratamiento, siendo el 14% cuando el vidrio de partida es el A-2, del 11 % cuando es el A-3 y del 16% cuando es el A-5, no guardando relación con la proporción relativa de cadmio en dichos vidrios.

Por otra parte, puede verse que, al igual que cuando

la variable era la temperatura, cuando el vidrio que se trata es el A-2, el más pobre en litio, las proporciones tanto de metasilicato de litio como de disilicato de litio pasan por un máximo, en este caso con 3 h de tratamiento. Cuando el vidrio de partida es el A-3, lo mismo que ocurría en el caso anterior, las proporciones de ambos silicatos se hacen mayores con el tiempo de tratamiento. En cambio en el caso de la composición A-5 ocurre que, cuando el tiempo del ensayo es de 2 h se forma fundamentalmente metasilicato de litio (13% de metasilicato de litio y 4% de disilicato de litio); al hacerse el tratamiento más largo, disminuye la proporción de metasilicato de litio y aumenta la de disilicato de litio; después de 4 h el producto contiene 5% de metasilicato de litio y 8% de disilicato de litio. Parte del metasilicato de litio, redissuelto pero aun con un cierto orden en el seno de la fase vítrea, ha podido tomar sílice para dar lugar a la fase más estable, el disilicato de litio.

No podemos comparar estos resultados con los obtenidos en materiales semejantes por otros autores, por no existir en la literatura datos significativos sobre el sistema en que trabajamos. Ashbee y col. (99) hacen observaciones en uno próximo, el $\text{Li}_2\text{O}-\text{ZnO}-\text{SiO}_2$, con composiciones y en condiciones comparables a las que nosotros usamos. También estos autores encuentran en la cristalización de sus vidrios metasilicato de litio, disilicato de litio y sílice cristalina. Sin embargo, en nuestro caso

no aparecen, como en el de ellos, silicatos dobles de los iones monovalentes y divalentes; según ya se ha indicado, como único compuesto de cadmio se forma aquí el correspondiente metasilicato.

El estudio por microscopía electrónica, lo mismo que en el caso del sistema $\text{Li}_2\text{O-SiO}_2$ se realiza por transmisión, sobre réplica, y por la técnica de barrido, siempre sobre superficies frescas de fractura.

Aunque se han realizado observaciones en las muestras A-2, A-3, A-4, A-5, A-6 y A-7, para no extendernos demasiado recogemos aquí únicamente las realizadas en las composiciones finalmente seleccionadas: las A-2, A-3 y A-5. Algunas de las microfotografías obtenidas en ellas aparecen en las Figs. 42 y 43.

Las medidas cuantitativas sobre la progresión del fenómeno de separación de fases líquido en líquido se realizan únicamente en el vidrio A-2, por las mismas razones por las que se hace sólo en el C-I de entre las composiciones estudiadas en el sistema $\text{Li}_2\text{O-SiO}_2$. Los resultados obtenidos quedan reflejados en las gráficas de la Fig. 44.

En la Fig. 42 puede verse que los vidrios originales de las tres composiciones ensayadas presentan separación de fases y, en algunos casos, líneas de flujo. Aparecen, asimismo, en los vidrios A-3 y A-5 ordenaciones de gotículas parecidas a las que observamos en materiales del sistema $\text{Li}_2\text{O-SiO}_2$ con nucleantes (pág.121). En la figura que comentamos aparecen, junto a los vidrios originales, los

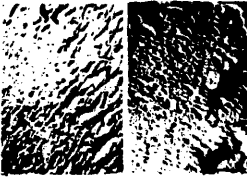





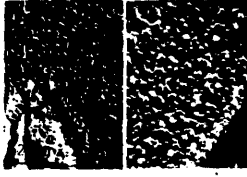

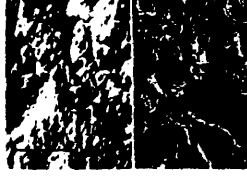

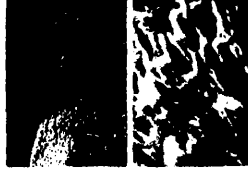
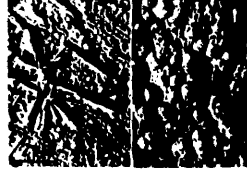
MUESTRA T (°C)	A-2	A-3	A-5
VIDRIO ORIGINAL			
550			
600			
650			

Fig. 42.- Microfotografías electrónicas de la superficie de fractura de algunos de los materiales obtenidos a partir de los vidrios A-2, A-3 y A-5 del sistema $\text{Li}_2\text{O}-\text{CdO}-\text{SiO}_2$ con un tratamiento térmico de 2 h. a diferentes temperaturas.

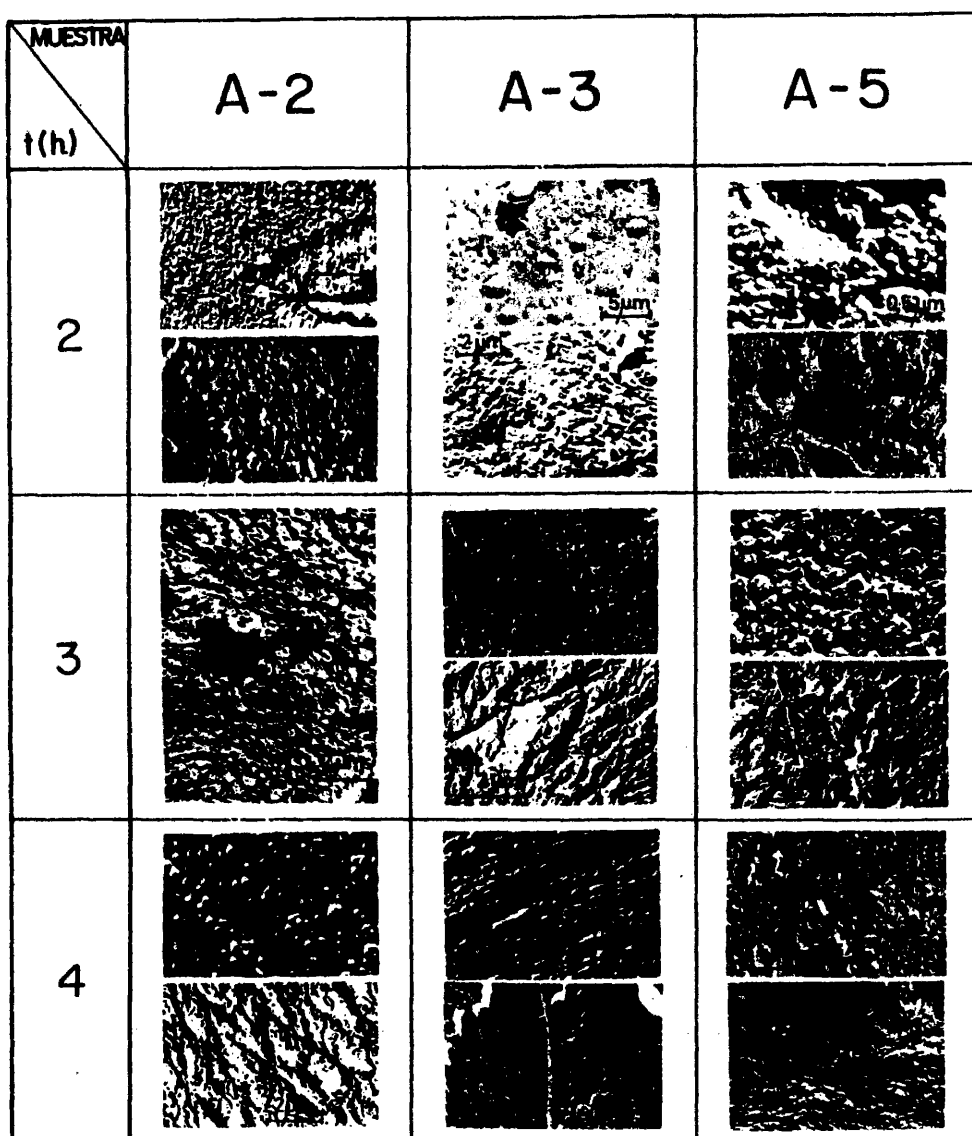


Fig. 43.- Microfotografías electrónicas de la superficie de fractura de algunos de los materiales obtenidos a partir de los vidrios A-2, A-3 y A-5 del sistema $\text{Li}_2\text{O}-\text{CdO}-\text{SiO}_2$ en función del tiempo de tratamiento térmico a 600°C .

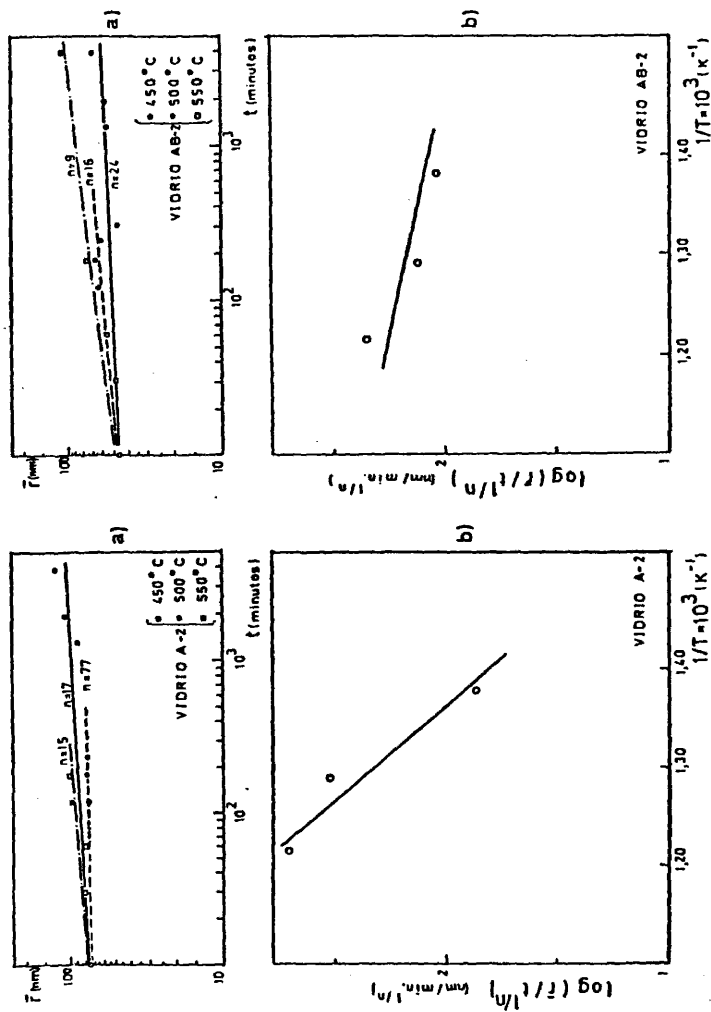


Fig. 44.- a) Variación del radio medio de las gotas de separación de fases en función del tiempo de tratamiento térmico de los vidrios A-2 y AB-2.
b) Gráficas para la determinación de la energía de activación del proceso de separación de fases de los mismos vidrios.

productos de tratamiento de los mismos durante 2 h a diversas temperaturas. Como se ve, a 550°C siguen apareciendo en todos los casos separación de fases; las zonas de mayor orden o recintos de precristalización se hacen especialmente evidentes en el producto formado a partir del vidrio A-3. En el formado a partir del A-5 pueden verse ya algunas formas cristalinas a pesar de no ser detectadas aún por difracción de rayos X. Recordemos aquí que el vidrio A-3 es entre los ensayados el que ofrece más resistencia a cristalizar.

Parece coincidir esta observación con la realizada en los vidrios del sistema $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$, en cuanto que en ambos casos un mayor orden en la distribución de la fase separada va acompañado de un mayor retraso en el comienzo de la cristalización.

En los productos de los tratamientos a 600 y a 650°C, existen muchos cristales que crecen en número y tamaño cuando se pasa de una a otra temperatura. En estos productos se observan los cristales aciculares de disilicato de litio, con frecuencia agrupados en estrella, lo mismo que sucedía en los productos obtenidos en el sistema $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$.

Para tratar de distinguir los cristales de las otras dos fases metasilicato de litio y metasilicato de cadmio, ambos compuestos han sido sintetizados por vía cerámica (Fig. 14). Ha podido verse que los cristales de ambos presentan formas próximas a la exagonal, apareciendo los de metasilicato de cadmio con frecuencia estriados en su su-

perficie. Ambos tipos de cristales son claramente observados en los productos que estudiamos.

Por su parte, en la Fig. 43, en la que se recogen algunas de las microfotografías obtenidas en los productos de tratar los vidrios a 600°C durante tiempos crecientes se observa, en primer lugar, la presencia del fenómeno de separación de fases, cualquiera que sea el vidrio y el tratamiento a que ha sido sometido.

Puede verse, asimismo, que el vidrio A-3, después de 2 h de tratamiento presenta algunos cristales a pesar de no ser detectados éstos por rayos X. Por otra parte, el número de cristales existentes en los productos A-2 y A-5, con ese mismo tiempo de tratamiento es grande, especialmente cuando el vidrio de partida es el A-5. En una de las microfotografías obtenidas en él, puede verse un esferolito de disilicato de litio perfecto. Después de 3 h de tratamiento los productos muestran gran número de cristales de todas las fases identificadas.

La gama de tamaños de los cristales observados en estos productos es grande. En cuanto a los de disilicato de litio, los que aparecen como listones aislados con frecuencia presentan longitudes comprendidas entre 1 y 4 μm ; las formaciones esferolíticas existen hasta tamaños excesivamente grandes, hay algunas hasta de radio de 0,1 mm. Los cristales de formas oblongas tendentes a exagonales de disilicato de litio y de metasilicato de cadmio, presentan tamaños más homogéneos, habiendo muchos con dimensión mayor comprendida entre 0,5 y 1 μm .

En cuanto al aspecto cuantitativo de la progresión del fenómeno de separación de fases en el vidrio A-2, la Fig. 44 a) muestra rectas de crecimiento del radio medio de gotícula de escasa pendiente a las tres temperaturas ensayadas: 450, 500 y 550°C, siendo la mayor la de la recta que corresponde a la mayor temperatura. Los valores de ese parámetro son ennm los siguientes: 85 a 450°C, 75 a 500°C y 92 a 550°C. Calculada la energía de activación del fenómeno de separación de fases (a partir de la gráfica de la Fig. 44 c)), se obtiene para ella el valor de 117 kJ / mol. Estos resultados serán comparados con los correspondientes a la misma composición A-2 con diversas adiciones.

VI.3.2.1.2. Sistema $\text{Li}_2\text{O}-\text{CdO}-\text{SiO}_2$ con agentes nucleantes.

De acuerdo con los resultados obtenidos respecto a la incorporación de agentes nucleantes en los vidrios del sistema $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$, realizamos ahora algunos ensayos con los nucleantes que demostraron ser más apropiados; son estos el V_2O_5 y el MnO_2 . Además, buscando siempre un retraso en el comienzo de la cristalización para facilitar su control, sustituimos una pequeña parte del litio por potasio. Estos ensayos se realizan siempre sobre las composiciones A-2, A-3 y A-5.

Se sustituye un 2% del Li_2O por K_2O y los agentes nucleantes se incorporan en proporción del 1% mol. Se obtienen así las muestras denominadas AK, AB y AM para cada una de las tres composiciones indicadas (Tabla IV).

Los vidrios son sometidos a tratamientos térmicos y los productos obtenidos se estudian por difracción de rayos X y por microscopía electrónica. En la Tabla X aparecen los resultados del análisis cuantitativo de rayos X. En estas composiciones, como queda reflejado en la Tabla, los tratamientos térmicos se efectúan en dos fases: nucleación y cristalización. En la misma Tabla se acompaña la descripción del aspecto de los distintos materiales obtenidos y el espesor en milímetros de la corteza de cristalización, cuando ésta existe; se recogen, asimismo, los valores de la resistencia mecánica a la flexión de varios de estos productos.

Observando los resultados obtenidos en los productos de los tratamientos a 650°C puede verse que, cuando el vidrio de partida es el A-2, al sustituir en él un 2% de Li_2O por K_2O (composición AK-2) y someterla previamente a un tratamiento de nucleación (500°C, 1 h), se produce una disminución del porcentaje de masa cristalizada desde el 84% al 35%, permaneciendo una proporción importante de disilicato de litio (21 %); el producto es opaco blanco. Con V_2O_5 (composición AB-2) se produce un material opaco azul, con 56 % de masa cristalizada y 28 % de disilicato de litio. Cuando el agente nucleante utilizado es el MnO_2 (composición AM-2), como puede verse, la cristalización queda prácticamente anulada.

En el caso del vidrio A-3 la sustitución de un 2% de Li_2O por K_2O (composición AK-3) conduce a un aumento per-

T A B L A X													
ALGUNAS CARACTERISTICAS DE LOS MATERIALES VITROCISTALINOS DE $Li_2O-CdO-SiO_2$ CON V_2O_5 Y MnO_2													
TRATAMIENTO TERMICO COMPOSICION	NUCLEACION		CRISTALIZACION		FASES CRISTALINAS				MORF. (MM/m^2)	CORTEZA de CRISTALIZACION espesor(mm)	ASPECTO MATERIAL		
	T(°C)	t(horas)	T(°C)	t(horas)	D	M	A	Q					
AK-2	500	1	650	2	21	3	10	1	--	--	opaco blanco		
	550	1	600	6	22	8	8	1	--	--	"		
AB-2	500	1	650	2	28	13	10	5	15 ±1	1	opaco azul		
	550	1	600	6	--	2	2	1	--	0,75	"		
AM-2	500	1	650	2	Indic.--	Indic.--	Indic.--	Indic.--	65 ±6	0,06	opaco beta		
	550	1	600	6	"	--	"	--	101 ±3	0,10	opal "		
AK-3	500	1	650	2	22	24	19	3	--	--	opaco blanco		
	550	1	600	6	6	19	8	4	--	--	"		
AB-3	500	1	650	2	5	2	5	--	28 ±8	3	opaco azul		
	550	1	600	6	--	--	1	--	--	2,5	"		
AM-3	500	1	650	2	--	--	--	--	54 ±2	--	turbio		
	550	1	600	6	Indic.--	--	--	--	104 ±3	0,01	turbio		
AK-5	500	1	650	2	22	11	4	6	--	--	opaco azul		
	550	1	600	6	8	10	2	--	--	--	"		
AB-5	500	1	650	2	5	5	16	4	--	0,75	opaco azul		
	550	1	600	6	21	2	15	0	--	1	"		
AM-5	500	1	650	2	6	--	13	--	--	1,5	opaco gris		
	550	1	600	6	14	--	6	4	--	0,5	opaco gris		

judicial de cristalización: el tanto por ciento de masa cristalizada pasa de un 25% a un 68%; pero si a esta composición se le incorporan cualquiera de los dos agentes nucleantes la cristalización disminuye tan bruscamente que en tres de los cuatro tratamientos desaparece.

Cuando el vidrio de partida es el A-5, interesante por contener la máxima proporción de CdO , 60% en peso, la presencia de un 2% de K_2O aumenta la proporción de masa cristalizada pero no en gran medida y, en cambio, sí que produce un aumento notable en la proporción de disilicato de litio; pasa ésta de ser del 4% al 22%. La adición de los agentes nucleantes mejora el producto primitivo, pero en este caso con tratamientos de nucleación a 550° , 1 h y de cristalización a 600°C . Así se obtienen productos con 24-43 % de masa cristalizada y proporciones de disilicato de litio que varían entre el 14 y el 22 %. Es de notar que en ninguno de los casos en que se incorpora MnO_2 aparece metasilicato de litio. De alguna forma este agente nucleante favorece decisivamente la fase más estable, el disilicato de litio. Este hecho puede interesar en caso de querer evitar la presencia de aquel compuesto. Las observaciones realizadas por microscopía electrónica muestran que las estructuras de los productos obtenidos en esta serie de ensayos están de acuerdo con las composiciones halladas en su análisis por rayos X.

En la Fig. 45 aparecen algunos de los campos observados en zonas especialmente ricas en fases cristalinas de





MATERIAL	TRATAMIENTO TERMICO	MICROESTRUCTURA	CORTENZA DE CRISTALIZACION Espesor(mm)	FASES CRISTALINAS (%)				MOR±S _x Kp/cm ² (10 ⁻¹ MN/m ²)
				Li ₂ O.2SiO ₂	Li ₂ O.SiO ₂	CaO.SiO ₂	SiO ₂	
AB-2	500°C (1h.) + 650°C (2h.)	 	1	28	13	10	5	151 ±12 MIN = 112 MAX = 180
AB-3	500°C (1h.) + 650°C (2h.)	 	3	5	2	5	0	276 ±80 MIN = 110 MAX = 530

Fig. 45.- Microfotografías electrónicas de barrido de la superficie de fractura de dos materiales vitro-cristalinos obtenidos a partir de los vidrios AB-2 y AB-3.

algunos de estos productos, cuya composición se acompaña. En ellas se ven preferentemente cristales aciculares paralelamente dispuestos entre sí de disilicato de litio, siendo visibles otros laminares, de los metasilicatos, que asoman a la superficie de fractura. Puede verse que el espesor de la corteza de cristalización es excesiva en ambos casos, en especial, en el del producto AB-3.

En cuanto al desarrollo del fenómeno de separación de fases en el vidrio AB-2 (Figs. 44 b) y 44 d), como ocurría en el A-2, las rectas del crecimiento del radio medio de gotícula presentan escasa pendiente a las tres temperaturas ensayadas, siendo también aquí mayor la de la recta que corresponde a la temperatura más elevada. Los valores del radio medio, expresados en nm son en este caso los siguientes: 50 a 450°C, 56 a 500°C y 64 a 550°C. Calculada la energía de activación del fenómeno que se estudia (a partir de la gráfica de la Fig. 44 d)), se obtiene para ella el valor de 21 kJ/mol. Teniendo en cuenta que esta energía es para la composición A-2 de 117 kJ/mol queda claro que los aditivos introducidos en ella favorecen enormemente el proceso de separación de fases. Se produce asimismo alguna disminución en el tamaño medio de las gotículas de fase separada, aumentando, según ha podido verse en la observación directa de las muestras al microscopio electrónico, la tendencia de esas gotículas a agruparse en lo que pueden constituir recintos de precrystalización. Por otra parte, según se dijo, la modificación

introducida en la composición del vidrio A-2 produce una clara acción de frenado en el proceso de su cristalización.

Estos resultados están en la misma línea que los obtenidos en los vidrios del sistema $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$.

En ambos casos el agente nucleante ha disminuído la energía de activación del fenómeno de separación de fases, ha favorecido la formación de grupos de gotículas y, finalmente, ha ejercido una acción de frenado del fenómeno de cristalización. Se piensa que la formación de muchos de los cristales de estos productos debe comenzar en las gotículas de fase separada o en la interfase gotícula-matriz. Así, la marcha del proceso de cristalización de estos vidrios, en parte al menos, puede ser controlada a través del fenómeno de separación de fases.

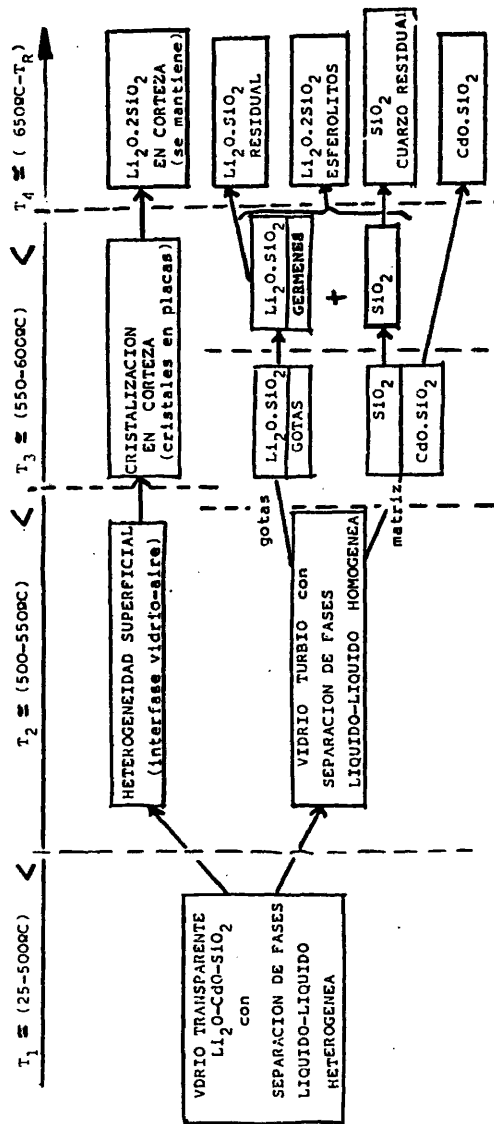
En todo caso, no debe olvidarse que algunos cristales pueden formarse en la matriz y que parte de los de disilicato de litio nuclean en la superficie de las piezas. Este último que, en principio se considera como perjudicial, se evita o aminora mediante tratamientos superficiales adecuados.

Para resumir lo expuesto a través del trabajo en torno a los posibles mecanismos de cristalización por los cuales estos vidrios cristalizan se confeccionan los datos que aparecen en el Cuadro I.

Bajo un punto de vista práctico, los vidrios aquí obtenidos pueden ser de interés; con un 10% de Li_2O contienen proporciones de CdO comprendidas entre el 30 y el 60%.

CUADRO I

PROCESO DE CRISTALIZACION QUE SE PROPONE EN VIDRIOS DE $\text{Li}_2\text{O}-\text{CdO}-\text{SiO}_2$



En cuanto a los materiales cristalizados habrán de preferirse aquellos que se formen en procesos más lentos de cristalización (para mejor controlar ésta), que contengan una proporción lo más elevada posible de disilicato de litio (con coeficiente de dilatación térmica interesante), que el tamaño del cristal sea pequeño y homogéneo y que mantengan una proporción aceptable de fase vítrea con características convenientes.

Entre las composiciones primitivamente ensayadas destaca la A-3 por dar lugar a un vidrio en el que la cristalización se controla mejor.

Son productos de estos primeros ensayos con mayores proporciones de disilicato de litio los siguientes:

- A-2, 650°C, 2 h (31% de disilicato de litio; 84% cristalización).
- A-3, 600°C, 4 h (16% de disilicato de litio; 73% cristalización).
- A-3, 700°C, 2 h (15% de disilicato de litio; 66% cristalización).
- A-3, 650°C, 2 h (11% de disilicato de litio; 25% cristalización).
- A-5, 600°C, 4 h (8 % de disilicato de litio; 28% cristalización).

Estos primeros resultados han llevado a formular las composiciones y tratamientos más completos a que acabamos de hacer referencia; resultados de los mismos son varios productos que bajo el punto de vista fisicoquímico apare

cen como perfectamente válidos. Entre estos destacan los que a continuación se indican:

- AK-2, 500°C, 1 h, 650°C, 2 h (21% disilicato de litio; 35% cristalización; material opaco; blanco).
- AK-2, 550°C, 1 h, 600°C, 6 h (22% disilicato de litio; 39% cristalización; material opaco; blanco).
- AB-2, 500°C, 1 h, 650°C, 2 h (28% disilicato de litio; 56% cristalización; material opaco; azul).
- AK-3, 500°C, 1 h, 650°C, 2 h (22% disilicato de litio; 68% cristalización; material opaco; blanco).

Entre los portadores de mayor proporción de CdO (60% en peso) cabe citar los siguientes:

- AK-5, 500°C, 1 h, 650°C, 2 h (22% disilicato de litio; 43% cristalización; material opaco; marfil).
- AB-5, 550°C, 1 h, 600°C, 6 h (21% disilicato de litio; 38% cristalización; material opaco; verde azulado).
- AM-5, 550°C, 1 h, 600°C, 6 h (14% disilicato de litio; 24% cristalización; material opaco; violeta-grisáceo).

Todos estos productos deben ser sometidos a un estudio tecnológico que permita tener información concreta sobre su utilidad. De varios de ellos se poseen ya resultados que serán expuestos en el apartado siguiente. El estudio de los restantes y de otros que puedan obtenerse constituirá materia de trabajos futuros.

VI.3.2.2. Estudio tecnológico.

VI.3.2.2.1. Propiedades físicas y químicas.

a) Microscopía de calefacción.

En la Fig. 46 aparecen las principales microfotografías obtenidas por esta técnica durante el calentamiento de los vidrios A-2, A-3 y A-5. En ella puede verse que el comportamiento es tanto más regular cuanto mayor es su contenido en CdO y que todos ellos presentan intervalos de moldeo cortos; esta operación, por tanto, debe hacerse por colado en molde. Sus temperaturas de fusión son relativamente bajas, aproximándose a 900°C.

En la misma figura pueden verse las gráficas que muestran la variación de la viscosidad con la temperatura. Ponen también de manifiesto el corto intervalo de moldeo a que antes nos referíamos. En ensayos adicionales se ha podido comprobar que una curva viscosidad-temperatura semejante a la de un vidrio sodocálcico se obtiene en vidrios del sistema $\text{Li}_2\text{O}-\text{CdO}-\text{SiO}_2$, sólo con proporciones de sílice superiores a las de las composiciones estudiadas (1:1:8).

b) Densidad.

Los resultados obtenidos en la determinación de esta propiedad en los vidrios originales y en algunos de los productos obtenidos en el tratamiento térmico de los mismos, son los que aparecen en la Tabla XI. Puede verse que, como corresponde a composiciones ricas en cadmio, su densidad es elevada; es ésta superior a la de los vidrios

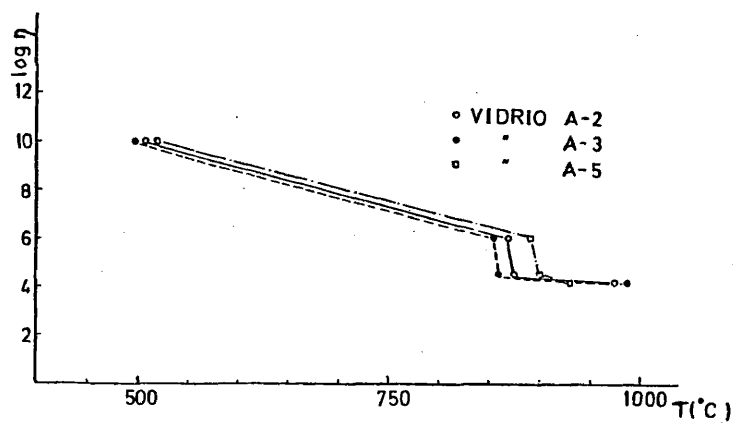
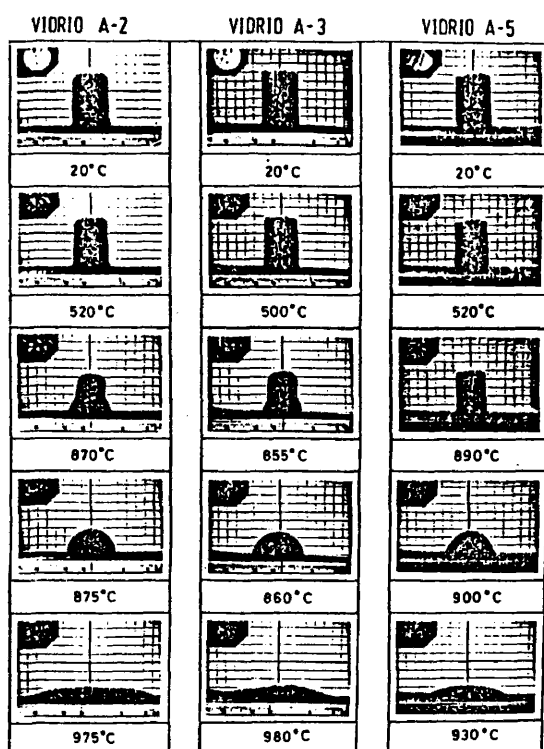


Fig. 46.- Variación de la viscosidad con la temperatura en los vidrios A-2, A-3 y A-5 determinada por microscopía de calefacción.

TABLA XI
DENSIDAD DE ALGUNOS VIDRIO Y MATERIALES VITROCRIITALINOS DEL SISTEMA $\text{Li}_2\text{O}-\text{CdO}-\text{SiO}_2$

Material	Tratamiento Térmico		Densidad (g/cm^3)
	T($^{\circ}\text{C}$)	t (horas)	
Vidrio A-2	sin tratamiento	2	3,0843
	600		3,4792
	650	2	3,2473
Vidrio A-3	sin tratamiento		3,3562
	600	2	3,3358
	650	2	3,2956
Vidrio A-5	sin tratamiento		3,7189
	600	2	3,6235
	650	2	3,3340

y vitrocerámicos convencionales y de diversos materiales cerámicos.

Se observa que, en general, el desarrollo del fenómeno de cristalización conduce a una disminución en la densidad del producto; ésto, al menos en parte, debe estar producido por la formación de huecos o poros en el seno de las texturas de nueva formación.

c) Comportamiento dilatométrico.

En la Fig. 47 aparecen los valores del coeficiente de dilatación de los vidrios estudiados y de algunos productos cristalizados obtenidos a partir de ellos. Como puede verse, en los vidrios originales el coeficiente de dilatación entre 20 y 300°C posee valores comprendidos entre 8 y $9,5 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$, coeficientes muy próximos al de la alúmina ($\alpha_{20-1000} = 8,8 \times 10^{-6} \text{ cm}^{-1}$). La variación de comportamiento dilatométrico por efecto del fenómeno de cristalización, en general no es clara; puede decirse que lo más frecuente es que el coeficiente se haga menor cuando el vidrio cristaliza. Esto es particularmente visible en el caso del vidrio A-5; así, cuando esta muestra es sometida durante 4 h a 600°C, se produce una disminución de dos unidades en su coeficiente de dilatación térmica, respecto al coeficiente mostrado por el vidrio original.

En la Tabla XII aparecen los valores de las temperaturas de transformación vítrea (T_g) y de reblandecimiento (T_r), según los resultados obtenidos en las determina

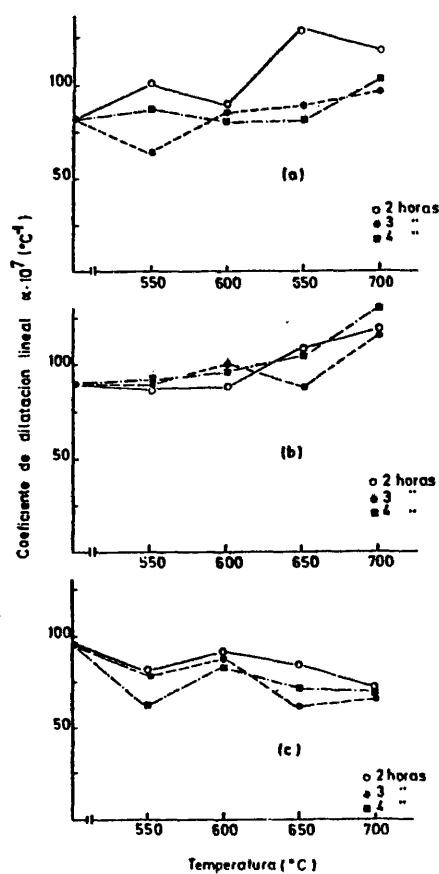


Fig.47.- Variación del coeficiente de dilatación lineal de los materiales vitrocristalinos obtenidos con diferentes tiempos de tratamientos térmico a 600°C a partir del vidrio A-2(a), del vidrio A-3 (b) y del vidrio A-5 (c).

T A B L E X I I I

TEMPERATURA DE TRANSFORMACION VITREA (T_g) (°C) Y DE REBLANDECIMIENTO DILATOMETRICO (T_R) (°C)
DE LOS MATERIALES VITROCISTALINOS DEL SISTEMA $Li_2O-CdO-SiO_2$

COMPOSICION	A-2				A-3				A-5					
	T _g		T _R		T _g		T _R		T _g		T _R			
	402		450		445		500		428		511			
TRATAMIENTO TERMICO (°C)	2 horas		3 horas		2 horas		3 horas		2horas		3 horas		4 horas	
	T _g	T _R	T _g	T _R	T _g	T _R	T _g	T _R	T _g	T _R	T _g	T _R	T _g	T _R
550	454	489	425	485	457	511	426	500	430	500	442	500	428	500
600	426	510	436	511	437	511	459	511	--	536	439	511	464	511
650	--	739	678	739	630	752	--	>752	--	752	690	752	816	869
700	809	869	--	>808	--	>844	825	860	--	>844	--	>844	813	893

ciones dilatométricas. Como puede comprobarse, estos valores son algo mayores que los que corresponden a materiales vitrocrystalinos convencionales del sistema $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$. En todos los casos crecen con la cristalización de los vidrios, alcanzando sus valores máximos cuando el vidrio de partida es el A-5.

d) Resistencia hidrolítica.

Los resultados obtenidos en este ensayo se recogen en la Tabla XIII. En ella, puede verse que la resistencia hidrolítica de estos vidrios aumenta al aumentar la proporción de CdO y disminuir paralelamente la de SiO_2 . Si se comparan estos vidrios con los sodocálcicos industriales en cuanto a su resistencia hidrolítica, el A-5 podría clasificarse como de primera categoría y los A-2 y A-3 como de categoría segunda.

La misma tabla pone de manifiesto que, en todos los casos, los materiales vitrocrystalinos obtenidos por efecto de los distintos tratamientos térmicos poseen una resistencia hidrolítica claramente inferior a la de los vidrios de partida. Esto puede deberse a que las fases cristalinas de nueva formación, todavía con estructuras lábiles, favorezcan la transferencia de iones Li^+ .

Por otra parte, se observa que, de entre los productos cristalizados, son los de composición A-3 los que poseen mayor resistencia hidrolítica, seguidos éstos por los A-5 y por los A-2. Aquí vuelve a ponerse de manifiesto que los productos con menor proporción de masa crista-

TABLA XIII
RESISTENCIA HIDROLITICA DE VIDRIOS Y MATERIALES VITROCRISTALINOS DE $\text{Li}_2\text{O}-\text{CdO}-\text{SiO}_2$
(expresada en g. de Li_2O extraídos)

TRATAMIENTO TERMICO COMPOSICION	VIDRIOS ORIGINALES	MATERIALES VITROCRISTALINOS	
		600°C/2horas	650°C/2horas
A-2	103	1832	1826
A-3	86	706	390
A-5	45	1390	1474

lizada, los procedentes del vidrio A-3, son los que presentan mayor resistencia hidrolítica. Entre los A-2 y A-5, este hecho se repite al considerar los productos obtenidos en el tratamiento térmico a 650°C, 2 h.

Además de estos ensayos se han realizado algunos sobre atacabilidad química de los vidrios de partida, que poseen únicamente un valor orientativo. Así, se ha comprobado que en el vidrio A-2 no existe alteración después de permanecer durante 24 h a la temperatura ambiente en agua destilada ni cuando lo está en ácidos nítrico o sulfúrico concentrados; sí que se produce alguna alteración, en cambio, cuando el ácido utilizado es el clorhídrico. En el caso del vidrio A-3 se observa alteración cuando los agentes ensayados son los ácidos nítrico y clorhídrico y en el del A-5 tiene lugar una moderada alteración con el sulfúrico quedando desmoronada la muestra cuando los ácidos en que se sumerge son los otros dos.

Así, se comprueba que, al aumentar el contenido en cadmio de estos vidrios, aumenta su resistencia hidrolítica, a la vez que se hacen menos resistentes al ataque químico.

VI.3.2.2.2. Propiedades mecánicas.

a) Microdureza.

En la Tabla XIV aparecen los resultados obtenidos en los productos de tratar durante 2 h a 550°C y a 650°C, los vidrios A-2, A-3 y A-5.

C A D E A XIV

PRODURMA 2022(MM) (MM/M²) DE ALUMINOS DE LOS MATERIALES VITROCISTALINOS DEL
 SISTEMA Li₂O-CaO-SiO₂ CEMENTADOS CON 2 h. DE TRATAMIENTO (Carga de 100 g)

Composición térmico	550°C		550°C					
			En material total		En fase cristalina		En fase vítreas	
	mm	s	mm	s	mm	s	mm	s
A-2	8000	2200	5190	1160	3760	470	6500	240
A-3	7110	700	4500	1120	4440	330	6410	330
A-5	6240	350	6320	490	6020	430	6860	430

S es la desviación standard de la media

En lo que se refiere a los materiales obtenidos a 650°C, se han anotado los valcres hallados además de en muestra total, en las fases cristalina y vítrea que la componen.

Puede verse que la dispersión de valores de la propiedad que se estudia disminuye a medida que aumenta la proporción de cadmio de la composición de partida; la homogeneidad en el seno del material puede crecer en este mismo sentido.

Por otra parte se observa que, cuando la cristalización aun no es detectada por difracción de rayos X (tratamiento a 550°C, 2 h) los valores de la microdureza disminuyen al aumentar la proporción de cadmio; al pasar a materiales claramente cristalizados como son los formados en los tratamientos térmicos a 650°C 2 h, nos encontramos con valores de microdureza menor cuando los vidrios de partida son los A-2 y A-3, mejorando sólo esa propiedad cuando la composición es la A-5. La explicación en los dos primeros casos puede estar en la disminución de fase vítrea, que es la que aporta una mayor microdureza. Los resultados obtenidos en la muestra A-5 pueden estar relacionados con el alto contenido de la misma en un ión tan polarizable como es el cadmio. Por otra parte, el tipo de material conseguido aquí puede tener interés, si bien su bajo contenido en disilicato de litio (4 %) puede ser un inconveniente al menos respecto a los usos a que apunta el presente trabajo.

b) Resistencia mecánica a la flexión.

Los resultados obtenidos en los principales productos entre los aquí estudiados aparecen en la Tabla XV. Los valores de resistencia mecánica en los vidrios originales se aproximan a los $100 \text{ MN} / \text{m}^2$, aumentando al hacerse mayor el contenido en cadmio de los mismos, probablemente por ser éstos los que poseen una mayor homogeneidad; se comprueba, por otra parte, que la resistencia mecánica en todos estos materiales es mayor que la del vidrio sodocálcico industrial.

En cuanto al efecto de la cristalización en la citada propiedad, en lo que se refiere a la composición A-2, se observan resultados muy dispares según cual sea el tratamiento. De entre los que no requieren tratamientos muy largos, de los mejores resultados el que consiste en 2 h a la temperatura de nucleación, 500°C y 3 h a la de cristalización, 550°C ; el producto así obtenido posee una resistencia mecánica a la flexión próxima a los $135 \text{ MN} / \text{m}^2$.

Cuando el vidrio de partida es el A-3, en todos los casos en que se ha determinado la resistencia mecánica en producto cristalizado, ésta ha resultado ser claramente inferior que en el vidrio original.

El vidrio A-5 que, como se dijo, es el que posee mayor resistencia mecánica, en su cristalización da lugar a los productos con mayores valores de esta propiedad entre los aquí considerados. Así, con tratamientos muy largos se obtienen materiales de hasta $370 \text{ MN} / \text{m}^2$ y en un proceso

TABLA XV

RESISTENCIA MECÁNICA A LA FLEXIÓN DE ALGUNOS MATERIALES VITROCRISTALINOS DE $\text{Li}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$

TRATAMIENTO COMPOSICIÓN TÉRMICO	NUCLEACIÓN		CRISTALIZACIÓN		$\text{MDR} \pm S_A$ (kg/cm^2) $\cdot 10^{-3}$ (MN/m^2)	ASPECTO DEL MATERIAL
	T(°C)	t(horas)	T(°C)	t(horas)		
VIDRIO A-2	--	--	--	--	986 ± 92	transparente incoloro
A-2	500	1	550	3	--	opaco-blanco inter.vitréo
"	"	"	600	2	314 ± 57	"
"	"	"	650	1	--	opaco-blanco contrae
"	"	"	650	2	368 ± 100	"
"	"	"	700	1	344 ± 43	"
"	500	2	550	3	1376 ± 57	turbio ligeroam.
"	"	"	"	"	$1340 \pm 115 (\Phi)$	"
"	"	"	"	16	458 ± 56	opal, contrae ligeram.
"	"	"	"	23	800 ± 120	opal
"	"	"	"	48	956 ± 26	turbio zonal
"	500	3	600	2	--	opaco-blanco contrae algo
VIDRIO A-3	--	--	--	--	1122 ± 51	transparente incoloro
A-3	500	1	650	1	--	opaco, contrae mucho
"	"	"	700	1	--	opaco, contrae algo
"	500	2	550	24	787 ± 63	"
"	"	"	600	1	533 ± 60	opaco-blanco
"	550	1	600	1	--	transparente
"	"	"	"	2	--	turbio
"	550	2	600	3	264 ± 85	opaco, contrae algo
"	575	1	625	40 min.	--	opaco-blanco interior vitr.
"	"	"	650	$1\frac{1}{2}$	--	"
VIDRIO A-5	--	--	--	--	1182 ± 44	transparente amarillo
"	--	--	--	--	$1607 \pm 40 (\Phi)$	"
A-5	500	1	600	2	--	opaco-marfil grietas sup.
"	"	"	650	1	--	opaco-marfil inter.vitréo
"	"	"	700	1	614 ± 42	"
"	500	2	550	16	2460 ± 255	turbio amarillo
"	"	"	"	48	3717 ± 35	opal amarillo
"	500	3	600	2	--	"
"	550	2	600	1	1843 ± 47	"
"	"	"	"	3	686 ± 34	opaco-marfil
"	"	"	"	"	$1892 \pm 50 (\Phi)$	"

(Φ) el ensayo de resistencia mecánica se ha realizado en este caso sobre probetas
cilíndricas de 6 cm. de largo x 1 mm. de diámetro.

S_A = error típico de la red

normal, con tratamiento de nucleación de 500°C. 2 h y cristalización de 600°C. 1 h, se obtiene un producto que posee una resistencia mecánica próxima a los 180 MN/m².

En las Figs. 48-50 se muestran algunas de las microfotografías obtenidas por MEB en superficie de fractura de algunos de estos materiales. En ellas puede advertirse que una causa importante de la baja resistencia mecánica de algunos de estos materiales debe ser la presencia de cristales y grupos de cristales de tamaño excesivo, formaciones que será preciso evitar en lo posible.

Aunque, por no alargar demasiado este trabajo, el estudio tecnológico de los materiales formados a partir de vidrios con agentes nucleantes se deja para más adelante, se incluyen aquí los resultados obtenidos en algunos de los productos mencionados. Estos aparecen en la Tabla X, junto a los resultados del análisis cuantitativo por difracción de rayos X. La presencia de agentes nucleantes, en principio, no parece favorecer la resistencia mecánica de estos materiales; en todo caso, los ensayos se continuarán en esta línea y también sometiendo a los vidrios a tratamientos más largos a temperaturas moderadas, algunos de los cuales han dado ya resultados buenos. Como ya queda dicho (pág.160) varios de estos materiales poseen composiciones, según rayos X, convenientes para servir de base a nuevos materiales, útiles en la industria nuclear.


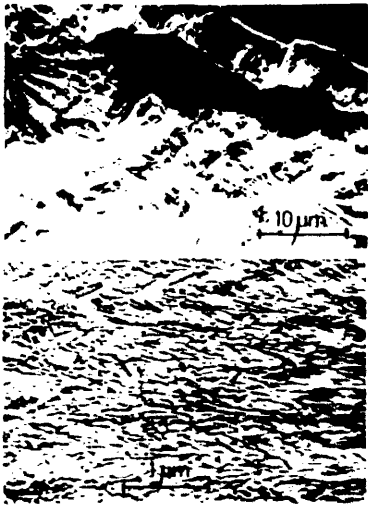
VIDRIO	TRATAMEN. TERMICO	MICROESTRUCTURA	MOR $\pm S_x$ Kp/cm ² (10 ⁻¹ MN/m ²)
A-2	500°C (1h.) + 600°C (2h.)		314 \pm 57 MIN = 175 MAX = 520
	500°C (1h.) + 650°C (2h.)		368 \pm 99 MIN = 180 MAX = 685

Fig. 48.- Microfotografías electrónicas de barrido de la superficie de fractura de dos materiales vitrocristalinos obtenidos a partir del vidrio A-2.


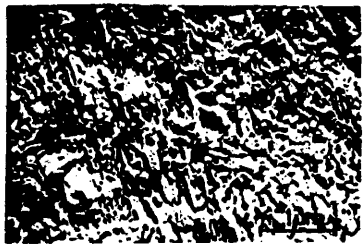


VIDRIO	TRATAMIENTO TERMICO	MICROESTRUCTURA	MOR $\pm S_x$ Kp/cm ² (10 ⁻¹ MN/m ²)
A-2	500° C (1h.) + 700° C (1h.)	 	344 \pm 43 MIN=260 MAX=470
A-5		 	614 \pm 42 MIN=520 MAX=870

Fig. 49.- Microfotografías electrónicas de barrido de la superficie de fractura de dos materiales vitro-cristalinos obtenidos con el mismo tratamiento térmico a partir de los vidrios A-2 y A-5.


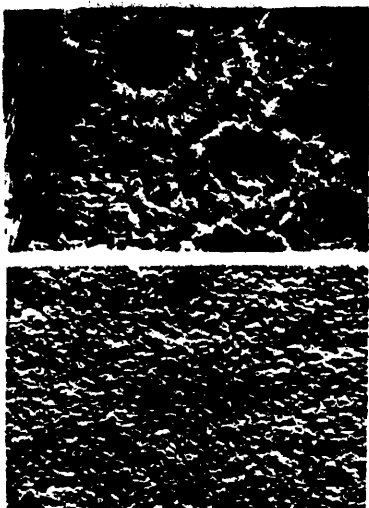
VIDRIO	TRATAMIENTO TERMICO	MICROESTRUCTURA	MOR \pm S _x Kp/cm ² (10 ⁻¹ MN/m ²)
A-3	550° C (2h) + 600° C (3h.)		284 \pm 85 MIN = 180 MAX = 600
A-5			

Fig. 50.- Microfotografías electrónicas de barrido de la superficie de fractura de dos materiales vitro-cristalinos obtenidos con el mismo tratamiento térmico a partir de los vidrios A-3 y A-5.

VI.3.2.2.3. Propiedades eléctricas.

a) Permitividad y tangente de pérdidas.

En la Fig. 51 aparecen los valores hallados para permitividad o constante dieléctrica y para tangente de pérdidas en algunos de los materiales aquí estudiados, a frecuencias comprendidas entre 10^2 y 10^5 kc/s.

La constante dieléctrica es muy parecida en los tres vidrios estudiados, haciéndose menor cuando los vidrios cristalizan, especialmente en el caso del menos rico en cadmio, el vidrio A-2.

También son parecidos los valores de tangente de pérdidas pero, en este caso, sólo hasta que la frecuencia es de 10^4 kc/s; a partir de ahí, los valores de esa propiedad se dispersan; aumentan en todos los casos, en especial para el vidrio A-2.

Al cristalizar todos estos vidrios, la tangente de pérdidas se hace menor, como podía esperarse. Su valor es especialmente bajo, para todas las frecuencias, en el producto cristalizado obtenido a partir del citado vidrio A-2 (Fig. 51b)).

Según datos recogidos en la literatura los valores de las propiedades a que venimos de hacer referencia en estos materiales son parecidos a los mostrados por otros próximos convencionales.

b) Conductividad eléctrica.

Los resultados obtenidos en el estudio de esta propiedad aparecen en la Tabla XVI.

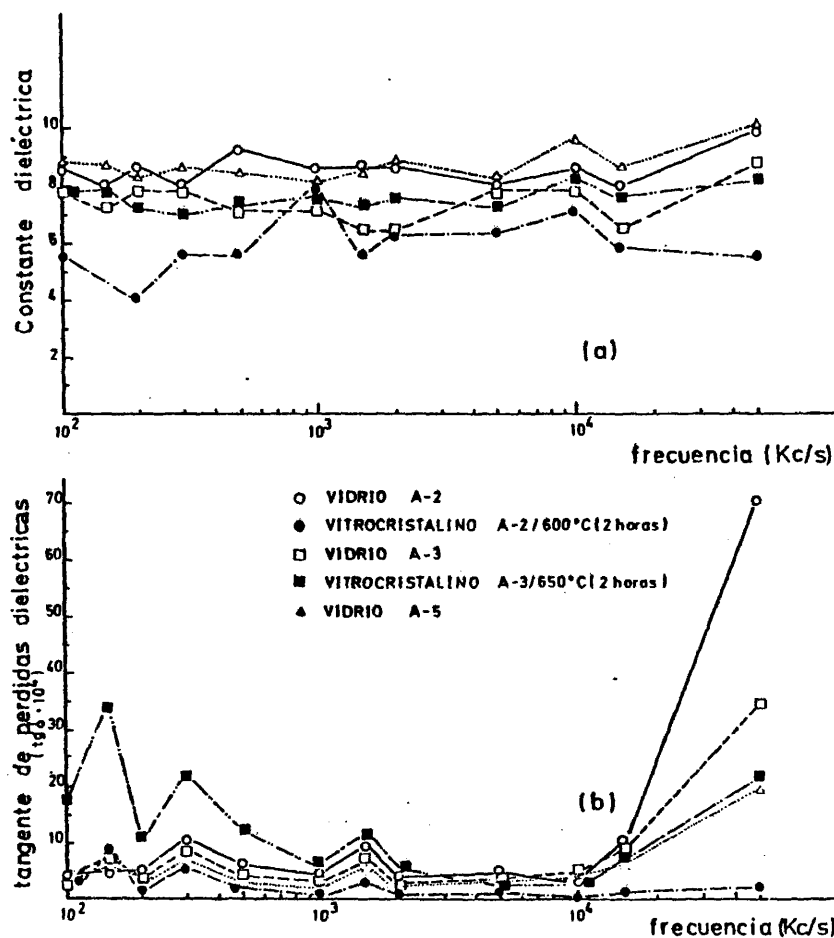


Fig. 51.- a) Variación de la constante dieléctrica y b) de la tangente de pérdidas dieléctricas en función de la frecuencia para los vidrios aquí estudiados del sistema $\text{Li}_2\text{O}-\text{CdO}-\text{SiO}_2$ y algunos de sus materiales vitrocrystalinos.

T A B L A XVI

CONDUCTIVIDAD DE VIDRIOS Y VITROCISTALINOS DEL SISTEMA
 $\text{Li}_2\text{O}-\text{CdO}-\text{SiO}_2$ A 23,5 V Y A 120°C.

Composición	Tratamiento térmico		$\sigma \times 10^{13} (\Omega^{-1} \times \text{cm}^{-1})$
	T (°C)	t (h)	
A-2	Vidrio original		7,5
	550	2	19,4
	600	28	1,2
	650	2	3,1
	700	2	33,8
A-3	Vidrio original		10,6
	550	2	284,0
	600	28	3,1
	650	2	9,3
	700	2	10,8
A-5	Vidrio original		8,8
	550	2	19,9
	600	2	17,3
	600	30	35,0
	650	2	144,0
	710	2	406,0

La conductividad de los vidrios, como puede verse, posee los valores siguientes, expresados como $\sigma (\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1})$: $7,5 \times 10^{-13}$ para el A-2; $10,6 \times 10^{-13}$ para el A-3 y $8,8 \times 10^{-13}$ para el A-5.

En cuanto a la acción de los tratamientos térmicos, se comprueba que es irregular. Cuando los vidrios son sometidos a 550°C la conductividad aumenta; es como si la ordenación estructural previa a la cristalización (a esa temperatura aún no se detecta cristalización en los productos por difracción de rayos X) favoreciera las condiciones de conducción eléctrica del material. Cuando la cristalización se hace evidente, en tratamientos térmicos más intensos, ocurre que la conductividad en los productos obtenidos a partir de los vidrios A-2 y A-3 disminuye, como cabe esperar, pero no ocurre lo mismo con el A-5; así, la conductividad eléctrica del producto del tratamiento de este vidrio a 650°C , 2 h (con un 31% de su masa cristalizada) es de $1,44 \times 10^{-11} \sigma (\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1})$, muy superior a la del vidrio de partida; en estos resultados puede tener que ver la alta polarizabilidad del ión cadmio que en estos últimos materiales se halla en una proporción alta, del 60 %.

Revisando ahora los resultados del apartado VI.3.2.2. podemos resumirlos como sigue:

El comportamiento de los vidrios A-2, A-3 y A-5 en el calentamiento, observado por microscopía de calefacción es

aceptablemente regular y lo es tanto más cuanto mayor es su contenido en cadmio; la temperatura de fusión de estos vidrios se acerca a los 900°C y muestran intervalos de moldeo que pueden ser considerados como pequeños.

La densidad, tanto de los vidrios como de los materiales cristalizados obtenidos a partir de ellos, es alta, superior a la de los convencionales de acuerdo con su composición. Los valores de esta propiedad disminuyen con la cristalización de los vidrios; este hecho puede deberse, al menos en parte, a la aparición de huecos o poros en la estructura.

Los vidrios estudiados poseen coeficientes de dilatación entre 200 y 300°C comprendidos entre 8 y $9,5 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$. En general, la cristalización no hace variar sensiblemente estos valores; sólo en el caso del vidrio A-5 se advierte un claro descenso de ellos que se acentúa con la intensidad del tratamiento.

Los datos de T_g , temperatura de transformación vítrea y T_R , temperatura de reblandecimiento, obtenidos a partir de los resultados de dilatometría, tienen valores algo superiores a los de materiales próximos convencionales. En todos los casos se hacen mayores con la cristalización de los vidrios, alcanzando sus valores máximos cuando el vidrio de partida es el A-5.

La resistencia hidrolítica de estos materiales es buena; se hace mayor en los vidrios al aumentar su contenido en cadmio; la cristalización conduce a una discreta dismi-

nución de su valor, como podía esperarse.

En cuanto a microdureza, no existen datos en vidrio original; se observa una disminución de la misma al avanzar el proceso de cristalización, lo que se justifica por la progresiva disminución de la fase que la posee en mayor grado, la vítrea. En todo caso, los productos cristalizados (por ejemplo a 650°C, 2 h) presentan valores buenos de esta propiedad.

La resistencia mecánica a la flexión de los vidrios aquí estudiados es superior a la de los sodocálcicos industriales y se sitúa en torno a los 100 MN / m², haciéndose mayor al aumentar su contenido en cadmio.

Esta propiedad que, en nuestro caso, por las razones repetidas a lo largo del trabajo, es de suma importancia, alcanza valores elevados especialmente en algunos de los materiales vitrocrystalinos obtenidos. Destacan entre ellos los siguientes: El obtenido a partir del vidrio A-2, con tratamiento de nucleación de 500°C. 2 h y cristalización de 550°C. 3 h, con unos 135 MN / m² de resistencia mecánica y el obtenido a partir del vidrio A-5, con tratamiento de nucleación de 550°C. 2 h y de cristalización de 600°C. 1 h, con 180 MN / m², de resistencia mecánica, aproximadamente.

Tanto la constante dieléctrica como la tangente de pérdidas tienen valores parecidos a los de otros materiales próximos; el valor de la tangente de pérdidas disminuye claramente al cristalizar el vidrio.

La conductividad adquiere en los vidrios estudiados los valores siguientes, expresados como $\sigma (\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1})$: $7,5 \times 10^{-13}$ para el A-2; $10,6 \times 10^{-13}$ para el A-3 y $8,8 \times 10^{-13}$ para el A-5. Disminuye al cristalizar los dos primeros y se hace mayor cuando el que cristaliza es el vidrio A-5; recordemos que éste posee un contenido alto en un ión tan polarizable como es el cadmio.

VI.3.2.3. Ensayos de irradiación.

Estos ensayos se refieren, por una parte, a la determinación del poder de absorción neutrónica en los productos obtenidos y, por otra, al estudio del efecto de la irradiación sobre su microestructura y sus propiedades.

VI.3.2.3.1. Absorción de neutrones térmicos.

En la Tabla XVII se recogen los valores calculados para las secciones eficaces macroscópicas de los vidrios y materiales vítrocristalinos que aquí se estudian para neutrones de $E = 0,025$ eV. Se anota también el correspondiente al acero al boro por ser éste un material comúnmente utilizado como absorbente en reactores nucleares.

Experimentalmente se han determinado los coeficientes de transmisión neutrónica en estos mismos materiales para espesores diversos. Los resultados obtenidos aparecen en la Tabla XVIII. Con estos valores se construyen las curvas de la Fig. 52. El ajuste de las mismas para una ley exponencial conduce a los valores de los coeficientes de atenuación para los neutrones térmicos, cuyos valores aparecen en la misma tabla.

T A B L A XVII

SECCIONES EFICACES PARA NEUTRONES TERMICOS EN LOS MATERIA-
LES QUE SE ESTUDIAN.

COMPOSICION	DENSIDAD (g/cm ³)	SECCION EFICAZ MACROSCOPICO Σ (cm ⁻¹)	EQUIVALENTE EN CADMIO
VIDRIO A-2	3,061	16,23	0,148
VITROCERA- MICO A-2	3,247	17,22	0,158
VIDRIO A-3	3,375	20,82	0,190
VITROCERA- MICO A-3	3,296	20,34	0,186
VIDRIO A-5	3,823	28,25	0,258
VITROCERA- MICO A-5	3,334	24,63	0,225
ACERO(4%boro)	—	13,50	0,123

*Secciones eficaces en barns: Li_2O =148,2; CdO =2354; SiO_2 =11.
(78)(100)

T A B L A XVIII

COEFICIENTES DE TRANSMISION (t) Y COEFICIENTES DE ATENUACION DEL AJUSTE EXPONENCIAL (μ) PARA LOS NEUTRONES DE UN HAZ DIRIGIDO SOBRE MATERIALES DE $\text{Li}_2\text{O}-\text{CdO}-\text{SiO}_2$

Composición	Material	$z(\text{mm})$	$t = \frac{\phi(z)}{\phi(0)}$	$\mu (\text{cm}^{-1})$
A-2	Vidrio	1,60	0,152	5,18
		3,42	0,080	
		4,80	0,076	
		9,82	0,058	
	Vidrocerámico	3,62	0,088	
		5,32	0,066	
		8,38	0,063	
		9,86	0,065	
A-3	Vidrio	1,66	0,135	5,70
		3,42	0,071	
		5,00	0,064	
		9,64	0,054	
	Vidrocerámico	1,70	0,139	
		3,26	0,080	
		4,32	0,064	
		9,20	0,055	
A-5	Vidrio	1,98	0,079	5,95
		3,72	0,063	
		4,88	0,056	
		9,76	0,053	
	Vidrocerámico	2,00	0,090	
		3,00	0,074	
		4,32	0,066	
		9,78	0,055	

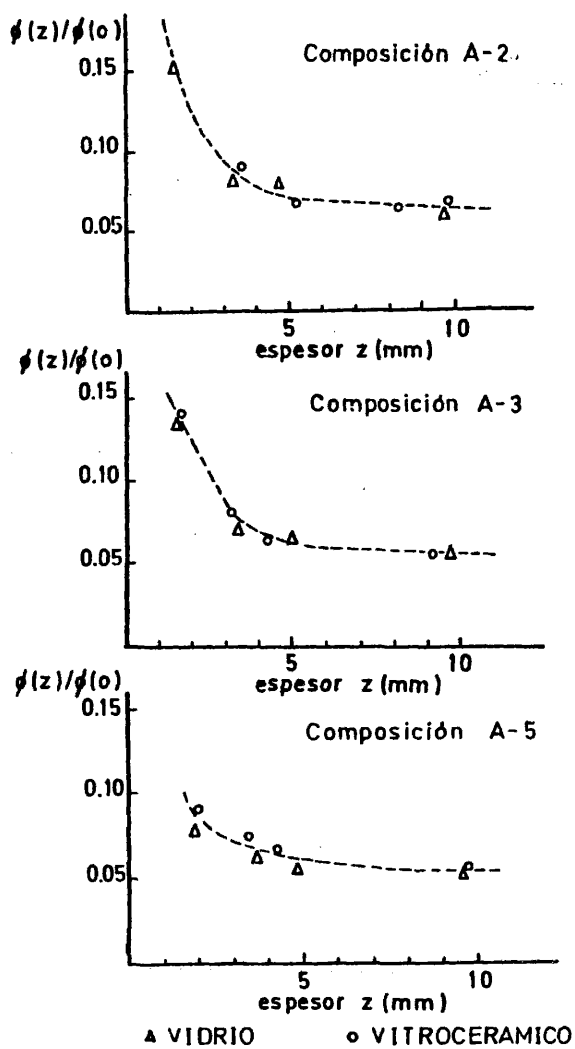


Fig. 52.- Variación del coeficiente de transmisión para un flujo neutrónico dirigido de diversos materiales del sistema $\text{Li}_2\text{O}-\text{CdO}-\text{SiO}_2$ en función del espesor de las probetas ensayadas.

Ha parecido más razonable relacionar el flujo emergente con el incidente para cada muestra en vez de obtener un flujo medio incidente promediando los valores obtenidos en las ocho sondas situadas en la cara anterior de las muestras dentro de cada irradiación. De esta manera, se elimina una posible intervención de la estructura fina del flujo dentro del haz, o sea, una variación del flujo que proviene del reactor en un plano normal a la dirección de los neutrones.

El ajuste realizado para una ley exponencial no debe considerarse como algo riguroso bajo el punto de vista real, sino como una forma aproximada y compacta de asimilar la conducta de los neutrones dentro del margen de espesores estudiados.

Si se comparan los valores de los coeficientes de atenuación neutrónica con los de las secciones eficaces macroscópicas para neutrones térmicos, conceptos parecidos en cuanto a su significado como índices de absorción, se observa que los primeros son claramente inferiores. Aun así, se estima que el poder de atenuación derivado de la aplicación rigurosa de la ley $\phi(z)/\phi(0) = e^{-\Sigma z}$ es alto en estos materiales. Es de señalar que esta ley, de ser válida, lo sería para los espesores más pequeños que es en los que se observa una caída brusca del coeficiente de transmisión t . En los espesores mayores se suaviza la caída de la atenuación por el efecto de acumulación debido a la dispersión de neutrones. En realidad, se observa en la Fig. 52

que las curvas de transmisión t en función del espesor z presentan una primera región con una pendiente fuerte y una segunda región con una pendiente suave.

Según estos resultados, puede concluirse que los materiales aquí obtenidos poseen un poder de atenuación, para los neutrones térmicos, claramente aceptable. Dado el tratamiento matemático del problema, este resultado se refiere especialmente a espesores pequeños, de hasta 3 mm para los materiales con proporciones de CdO del 30 y del 40 % y de 2 mm para los que contienen un 60 % de ese óxido.

Como era de esperar, el poder de atenuación neutrónica se hace mayor al aumentar el contenido en cadmio de las composiciones de partida, alcanzando para los materiales con el 60 % de CdO un valor próximo a 6.

VI.3.2.3.2. Efectos de la irradiación sobre la estructura y propiedades de los materiales que se estudian.

Para no alargar en demasía el trabajo, de momento se llevan a cabo estos ensayos en el vidrio y en el vitrocerámico en cuya composición interviene el CdO en proporción del 60 % (composición A-5), el cual, como quedó dicho ha demostrado poseer un alto poder de atenuación frente a los neutrones térmicos. El estudio, bajo el punto de vista que aquí se trata, de las otras dos composiciones, la A-2 y la A-3, se realizará en un futuro próximo.

La irradiación en los materiales ensayados se ha efectuado en el reactor experimental JEN-1 (de 3 MW) de la

Junta de Energía Nuclear en Madrid.

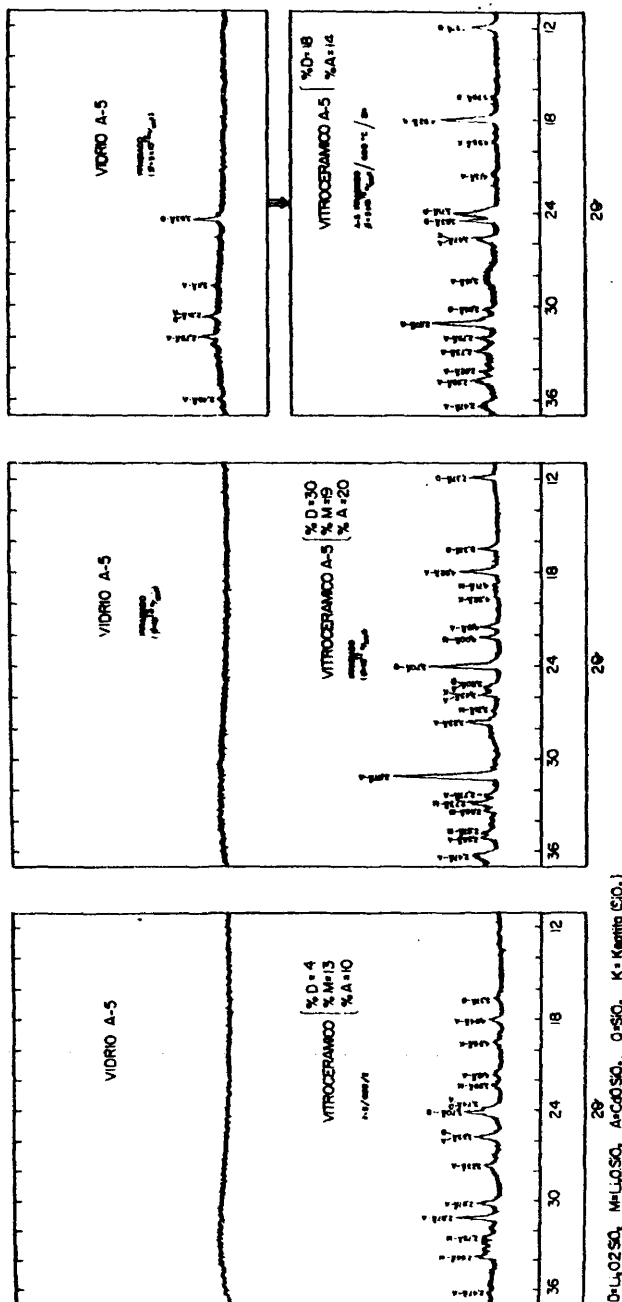
Las variaciones de composición y microestructura se han estudiado por difracción de rayos X y por microscopía electrónica.

Las propiedades cuya variación se ha estudiado son las siguientes: color y espectroscopía de absorción óptica, índice de refracción, densidad, microdureza, resistencia mecánica a la flexión y conductividad eléctrica.

a) Composición y microestructura

En la Fig. 53 aparecen los difractogramas de rayos X de los materiales irradiados junto a los obtenidos en los originales. De su observación se deduce que la irradiación con dosis de 10^{13} n/cm² no produce cambios apreciables en el vidrio; cuando la dosis se aumenta hasta 5×10^{18} n/cm² tiene lugar un principio de cristalización en el vidrio, apareciendo en el diagrama correspondiente las líneas de metasilicato de cadmio y de disilicato de litio. En cuanto a la acción de la irradiación en el correspondiente material vitrocerámico, puede verse cómo su cristalinidad aumenta con dosis moderadas, como es la de 10^{12} n/cm², por efecto de la cual la masa cristalizada, que en el material original era del 27 %, pasa a ser del 69 %, habiéndose favorecido especialmente la cristalización del disilicato de litio.

En cuanto al estudio de las muestras por microscopio electrónico, en la Fig. 54 pueden verse algunos de los resultados obtenidos en la observación de estos materiales. En el vidrio se observa, además de la aparición en ocasio-



$\text{D} = \text{Li}_2\text{O}$, $\text{M} = \text{Li}_2\text{SiO}_3$, $\text{A} = \text{SiO}_2$, $\text{K} = \text{Kerolite} (\text{SiO}_2)$

Fig. 53.- Diagramas de difracción de rayos X de los materiales de composición A-5 del sistema $\text{Li}_2\text{O}-\text{CdO}-\text{SiO}_2$ irradiados con neutrones térmicos antes y después de cada irradiación.

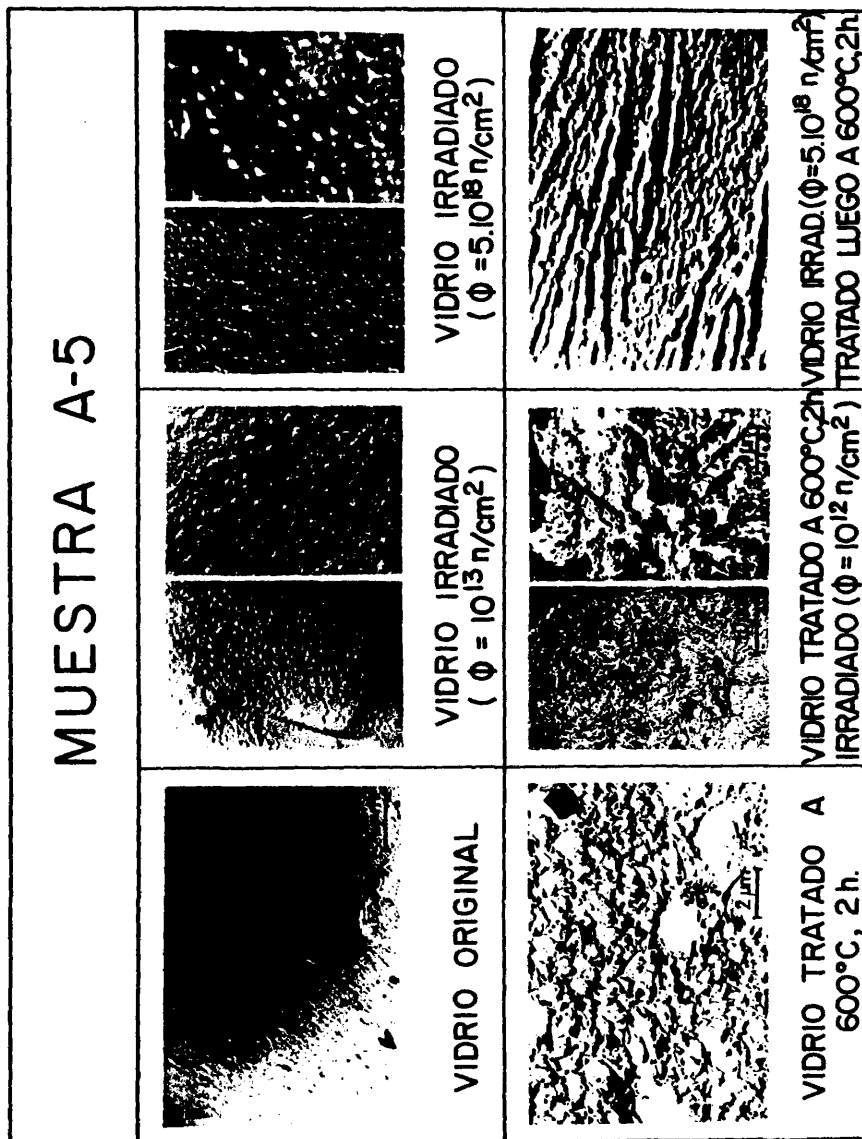


Fig. 54.- Microfotografías electrónicas de la superficie de fractura del vidrio A-5 del sistema $\text{Li}_2\text{O}-\text{CdO}-\text{SiO}_2$ y del correspondiente material vitrocristalino obtenido a 600°C y 2 h. de tratamiento térmico antes y después de ser irradiados con neutrones térmicos.

nes de pequeños cristales, la intensificación del fenómeno de separación de fases; las gotículas se hacen más numerosas y su tamaño medio crece con la dosis de irradiación neutrónica administrada; así el radio medio aparente de gotícula que era de unos 50 nm en el vidrio original alcanza valores próximos a los 100 nm con dosis de 5×10^{18} n/cm².

En cuanto al material vitrocerámico, se observa en ocasiones, más que un aumento de fases cristalinas, que ya son abundantes en el material sin irradiar, un aumento en el tamaño de sus cristales; ésto y la aparición de grietas en su fase vítrea conducen a una relajación en la microestructura que justifica algunos de los resultados obtenidos en la valoración de sus propiedades tecnológicas, a los cuales se hará referencia luego.

b) Variación en las propiedades

El color del vidrio, que en su estado original es amarillo, se hace pardo por efecto de la irradiación neutrónica. Ha podido verse que el primitivo color se recupera cuando el vidrio se trata a 300°C y también por efecto del tiempo a la temperatura ambiente.

En la Fig. 55 se recogen los espectros de absorción óptica del vidrio sin irradiar e irradiado con dos dosis diferentes. Se comprueba la no existencia de cambios en los citados espectros, los cuales únicamente presentan la banda de 350 nm del Cd²⁺, y la de 2820 nm correspondiente al agua de constitución. Una pequeñísima banda que se deja

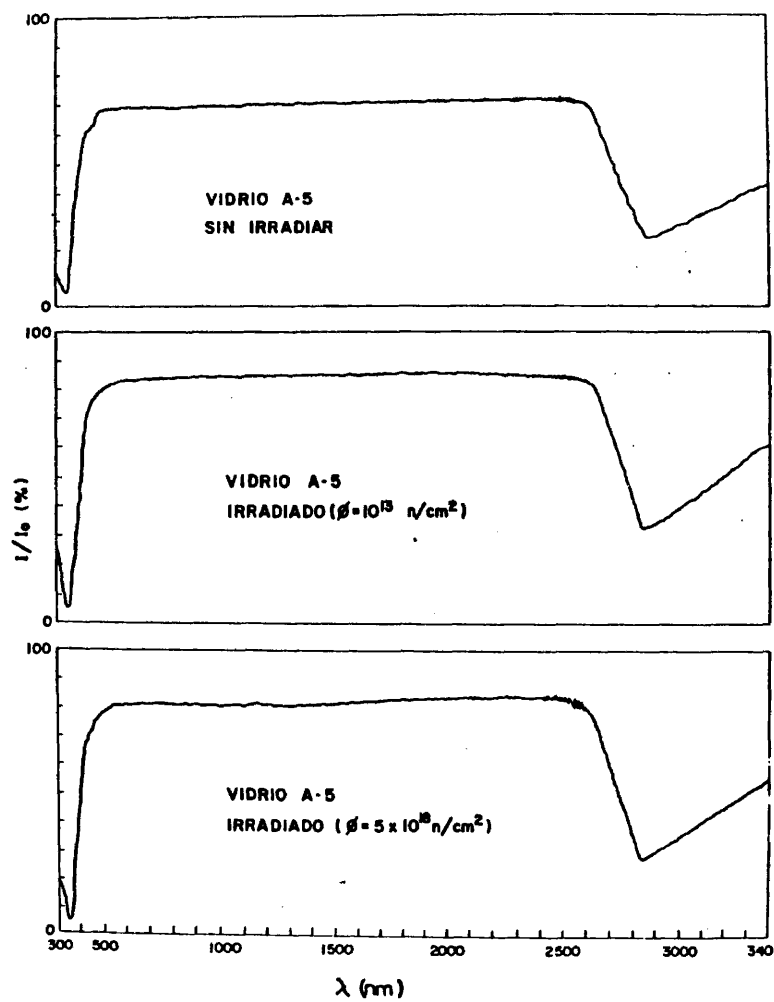


Fig. 55.- Espectros de absorción óptica del vidrio A-5 del sistema $\text{Li}_2\text{O}-\text{CdO}-\text{SiO}_2$ antes y después de ser irradiado bajo dos flujos diferentes de neutrones térmicos.

ver a 450 nm en el espectro del vidrio sin irradiar puede ser producida por la presencia en él del ión Fe^{3+} .

El índice de refracción del vidrio A-5 resulta ser de 1,646, para la luz amarilla del sodio; cuando el material se irradia con dosis de $5 \times 10^{18} \text{ n/cm}^2$, el valor del índice de refracción desciende ligeramente, siendo entonces de 1,615.

En la Tabla XIX aparecen los datos obtenidos en la determinación de densidades y coeficientes de dilatación térmica. Ambos parámetros aumentan de valor cuando el vidrio o el material vitrocerámico son sometidos a irradiación neutrónica; el crecimiento observado es en ambos casos tanto mayor cuanto mayor es la dosis administrada al material. La densidad del vidrio que es de $3,7189 \text{ g/cm}^3$ pasa a ser de 3,7639 cuando se irradia con dosis de 10^{13} n/cm^2 y de 3,7668 cuando la dosis de irradiación es de $5 \times 10^{18} \text{ n/cm}^2$. La ρ del material vitrocristalino, que era de $3,8179 \text{ g/cm}^3$ alcanza un valor de $3,9326 \text{ g/cm}^3$ cuando aquél es irradiado con dosis de 10^{12} n/cm^2 .

En cuanto a los coeficientes de dilatación puede verse que al irradiar el vidrio su coeficiente de dilatación, que era de $90 \times 10^{-7} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ entre 20 y 300°C , pasa a ser de $111 \times 10^{-7} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$, en el mismo margen de temperaturas cuando el material se irradia con la máxima dosis utilizada en el trabajo y que es la de $5 \times 10^{18} \text{ n/cm}^2$.

En el vitrocristalino ensayado, el coeficiente de dilatación pasa de ser de $65 \times 10^{-7} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ a $79 \times 10^{-7} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$.

T A B L A XIX

EFFECTO DE LA IRRADIACION SOBRE LA DENSIDAD Y EL COEFICIENTE DE DILATACION DE LOS MATERIALES QUE SE ESTUDIAN.

MATERIAL	Sin irradiar		Irradiado		
	ρ (g/cm ³)	$\alpha \times 10^7$ (°C ⁻¹)	Dosis (n/cm ²)	ρ (g/cm ³)	$\alpha \times 10^7$ (°C ⁻¹)
VIDRIO A-5	3,7189	90	10 ¹³	3,7639	107
			5x10 ¹⁸	3,7668	111
VITROCERAMICO A-5/6000°C/2h.	3,8179	65	10 ¹²	3,9326	79

Estos resultados están en la línea de los obtenidos por otros autores en materiales pertenecientes a diversos sistemas, por ejemplo, con los conseguidos por Brekhovskikh y col. en algunos del sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ (pág. 45) (82).

El ensayo de variación de microdureza ha sido realizado en el vidrio utilizando como dosis de radiación la de $5 \times 10^{18} \text{ n/cm}^2$; ha podido verse que la microdureza knoop, que en el vidrio original es de $6100 \pm 280 \text{ MN/m}^2$ desciende hasta $5260 \pm 350 \text{ MN/m}^2$ en el vidrio irradiado.

Los ensayos de variación de resistencia mecánica a la flexión se efectúan sobre el vidrio y sobre el material vitrocerámico. Los resultados obtenidos son los siguientes: El módulo de resistencia mecánica del vidrio sin irradiar es de 120 MN/m^2 ; este valor desciende hasta 73 MN/m^2 cuando el vidrio se somete a una dosis de radiación de 10^{13} n/cm^2 . El módulo de resistencia mecánica es el vitrocerámico sin tratar de 190 MN/m^2 , valor que disminuye hasta 120 MN/m^2 cuando es irradiado con una dosis de 10^{12} n/cm^2 .

Los resultados obtenidos en estas determinaciones de microdureza y de resistencia mecánica también se hallan en la línea de los que presentan otros autores para materiales próximos a los aquí estudiados. En lo que se refiere al material vitrocerámico la disminución de su tenacidad aparece como una consecuencia lógica de la relajación de microestructura, puesta de manifiesto, según quedó dicho en las observaciones realizadas por microscopía electrónica. Esta técnica y la de rayos X indican, por otra par-

te, que en el vidrio, con la dosis de radiación utilizada en este ensayo no se produce más alteración casi que la que conlleva una intensificación en el fenómeno de separación de fases que debe ser el responsable directo de la disminución de tenacidad del material.

Los principales resultados obtenidos en el estudio de la variación de conductividad eléctrica en los materiales que aquí se estudian aparecen en la Tabla XX.

Puede verse que para todos los voltajes la conductividad del material vitrocerámico ensayado aumenta por efecto de la irradiación, siendo el aumento evidente pero discreto. En el caso del vidrio ocurre lo contrario, su conductividad disminuye enormemente, de modo que el material se vuelve más aislante para cualquiera de los voltajes utilizados. Ya es conocido el hecho de que las propiedades eléctricas de materiales parecidos a los aquí estudiados son las más sensibles a la irradiación neutrónica (79); se sabe, asimismo, que en los vidrios de otros sistemas como son vidrios templados pyrex y otros de silicato de plomo, se produce también una disminución evidente de conductividad por efecto de la radiación (84). En todo caso, nuestros resultados en este vidrio del sistema $\text{Li}_2\text{O}-\text{CdO}-\text{SiO}_2$, llaman la atención desde el punto de vista cuantitativo; así puede verse que la conductividad eléctrica mostrada por el vidrio para una diferencia de potencial de 25 V es de $0,42 \times 10^{-11} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$; la conductividad de este vidrio se hace de $0,10 \times 10^{-11} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$, cuando el mate-

T A B L A XX
EFECTO DE LA IRRADIACION NEUTRONICA SOBRE LA CONDUCTIVIDAD

MATERIAL	Sin irradiar		Irradiado		
	V (voltios)	$\sigma \times 10^{11}$ ($\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)	ϕ ($\text{n} \cdot \text{cm}^{-2}$)	V (voltios) $\sigma \times 10^{11}$ ($\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)	
Vidrio	25	0.42	10^{13}	25	0.10
	50	0.49		50	0.11
	100	0.54		100	0.12
	150	0.55		150	0.12
Vidrocris- talino	10	0.16	10^{12}	10	0.96
	50	0.13		50	0.89
	100	0.14		100	0.97
	150	0.13		150	0.97

rial es irradiado con una dosis de 10^{13} n/cm². Estos resultados apuntan la conveniencia de que estos ensayos sean continuados, tanto para el mejor conocimiento de estos nuevos materiales como para contar con base suficiente para intentar explicar el fenómeno.

Digamos que hasta el presente no ha sido posible realizar ensayos con dosis neutrónicas mayores por la dificultad que supone la manipulación de materiales irradiados con actividades mayores de las permitidas por la Ley de 21 de julio de 1972 sobre Reglamento de Instalaciones Nucleares y Radiactivas (88).

Resumiendo lo expuesto en los dos últimos apartados podemos decir que los materiales aquí estudiados demuestran poseer coeficientes de atenuación neutrónica aceptables, con valores comprendidos entre 5,18 y 5,95. Como era de esperar, el poder de atenuación aumenta con la proporción de cadmio de la composición de partida. El espesor óptimo se sitúa entre los 2 y los 3 mm.

En cuanto al efecto de la irradiación en su microestructura, se comprueba que en el vidrio una dosis de 5×10^{18} n/cm² provoca ya su cristalización y en el vitrocerámico, con cualquiera de las dosis empleadas, se favorece claramente. Por otra parte, las observaciones realizadas por microscopía electrónica permiten comprobar que en el vidrio se intensifica el fenómeno de separación de fases, apareciendo en el vidrio irradiado un mayor número de gotículas, aumentando su radio medio aparente de unos 50 nm a 100 nm, aproximadamente; en cuanto al vitrocerámico, se

observa un crecimiento en sus fases cristalinas y la aparición de grietas en su fase vítrea, hechos que deben conducir a un debilitamiento de su microestructura.

Respecto al efecto en las propiedades de los materiales, es de destacar el aumento producido tanto en su densidad como en su coeficiente de dilatación, y la disminución de su microdureza y de su resistencia mecánica, hechos ambos observados por otros autores en materiales de composición próxima y que, sin duda, están relacionados con las modificaciones introducidas por la irradiación en la microestructura de los materiales en estudio, modificaciones a las que antes hacíamos referencia.

También de acuerdo con resultados precedentes, se comprueba que son las propiedades eléctricas las más afectadas por la irradiación; en efecto, la conductividad eléctrica aumenta en el vitrocerámico y disminuye en el vidrio; en este caso para una diferencia de potencial de 25 V la conductividad eléctrica pasa de ser de $0,42 \times 10^{-11} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ a $0,10 \times 10^{-11} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$. El hecho puede tener mucho interés y su estudio va a ser continuado.

203

VII. PREVISION DE FUTUROS ENSAYOS.

VII. PREVISION DE FUTUROS ENSAYOS.

Siendo en su conjunto positivos los resultados obtenidos en los materiales aquí estudiados, parece natural continuar la línea de investigación iniciada, especialmente en lo que se refiere al sistema $\text{Li}_2\text{O}-\text{CdO}-\text{SiO}_2$.

Por una parte será útil la continuación de ensayos de cristalización realizados en una de las composiciones, la A-2, extendiéndolos a las otras dos: la A-3 y la A-5. En estos vidrios, como en aquél, deberá ser realizado un estudio cuidadoso del fenómeno de separación de fases líquido en líquido, puesto que los resultados con que se cuenta subrayan su papel como control en el proceso de cristalización. Deberán ser obtenidas las curvas de variación de radio medio de gotícula con la temperatura de tratamiento y calculada la energía de activación del fenómeno. Deberá ser continuado el estudio, en este mismo sentido, de la acción de agentes nucleantes y de la sustitución de pequeñas cantidades de Li_2O por K_2O .

El estudio de propiedades físicas, mecánicas y eléctricas realizado en los materiales vitrocrystalinos primeramente obtenidos, deberá extenderse a otros en los que se observan estructuras convenientes, obtenidos por ligeras modificaciones de las composiciones base o por variaciones en los tratamientos térmicos.

En cuanto a los ensayos de irradiación neutrónica los más próximos se centrarán sobre los vidrios, teniendo en cuenta que su utilidad puede ser muy grande para ventanas a través de las cuales deben observarse procesos en los

que haya en juego neutrones térmicos. Con este fin se programa la modificación de las composiciones de partida y la variación de las condiciones de irradiación. Se harán ensayos con la totalidad de los neutrones, como hasta ahora, y también con sólo los epitérmicos isotrópicos y dirigidos. Se incidirá en el estudio del efecto de la irradiación en las propiedades de los materiales, especialmente en la absorción óptica y en la resistencia mecánica.

Teniendo en cuenta que en la irradiación el material está recibiendo, además de neutrones, partículas α , procedentes del litio, y electrones procedentes del cadmio, serán estudiados por métodos ópticos el tipo y magnitud de las cavidades o "tracks" producidas en el seno de su estructura.

Por otra parte, se ensayarán espesores crecientes manteniendo la transparencia necesaria, a costa, si es preciso, de modificar composiciones de partida con el fin de extender la utilidad de estos materiales. Los espesores ensayados hasta ahora (de 1 cm) son válidos para atenuación de neutrones térmicos y es conveniente conseguir que puedan ser mayores para que sirvan a neutrones con energías más elevadas.

Todos estos ensayos y otros que cabría citar, constituirán materia de trabajos futuros.

VIII. CONCLUSIONES.

VIII. CONCLUSIONES.

1. Como cabría esperar, la fase cristalina fundamental en los productos de cristalización de los vidrios del sistema $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$, en el intervalo 26-37% mol de Li_2O es el disilicato de litio; aparecen en proporciones menores el metasilicato de litio y diversas fases de sílice, como son α -cuarzo, α -tridimita y sílice-0.
2. Se comprueba que, entre los vidrios cuyas composiciones se hallan dentro de la cúpula de inmiscibilidad, la cristalización se produce de modo claramente más fácil en el que contiene un 34% de Li_2O (composición C-III). Se considera que en este hecho influye la proximidad existente entre la composición del vidrio y la estequiometría del disilicato de litio y, también, la marcada pérdida de viscosidad sufrida en este intervalo por el citado vidrio.
3. En el caso de la composición C-IV, con un 37% de Li_2O , la pequeña viscosidad del vidrio de partida y la alta intensidad de campo del ión litio, hacen que ya a 550°C cristalice un 22% de su masa, apareciendo en el producto un 13% de disilicato de litio y un 7% de metasilicato de litio.
4. En el tratamiento térmico de los vidrios ensayados, se observa con claridad el fenómeno de separación de fases líquido en líquido. El radio medio real de Fullman de las gotículas de fase separada, expresado en nm. es en los productos obtenidos a 650°C, 1 h, los siguientes:
50 para el vidrio C-I, 55 para el C-II y 75 para el C-III.

5. La existencia de una cierta distribución preferencial en el fenómeno de separación de fases parece simplificar el subsiguiente fenómeno de cristalización. El orden producido puede apoyar la formación de las fases cristalinas finales, tales como el disilicato de litio, sin pasar por fases cristalinas intermedias.
6. En estos materiales se ha detectado la presencia de una doble separación de fases, no teniendo constancia de que el fenómeno en este tipo de vidrios haya sido observado con anterioridad. Medido el radio de las gotículas envolventes y de las que se hallan en el interior de éstas, se obtienen los valores medios siguientes: entre $1-2\text{ }\mu\text{m}$ para las primeras y 78 nm para las interiores.
7. Los agentes nucleantes ensayados MnO_2 , Cr_2O_3 y V_2O_5 a la vez que favorecen el proceso de separación de fases, ejercen una modesta acción de frenado de la cristalización, que puede facilitar su control.
8. Las fases cristalinas detectadas en los materiales obtenidos por tratamiento térmico de los vidrios estudiados en el sistema: $\text{Li}_2\text{O}-\text{CdO}-\text{SiO}_2$, son los siguientes: disilicato de litio, metasilicato de litio, metasilicato de cadmio y sílice cristalina (cuarzo y sílice-O). Junto a ellas aparece una fase vítrea residual que presenta, a su vez, una marcada separación de fases líquido en líquido. Pueden existir además soluciones sólidas con composiciones próximas al metasilicato de cadmio.
9. El fenómeno de separación de fases líquido en líquido aparece en los vidrios del sistema $\text{Li}_2\text{O}-\text{CdO}-\text{SiO}_2$ con

intensidad parecida a la observada en los del sistema $\text{Li}_2\text{O-SiO}_2$, si bien aparece un mayor orden en la distribución de las gotículas, extremo que debe influir en la marcha de la cristalización de los vidrios.

10. Tanto en los vidrios del sistema $\text{Li}_2\text{O-SiO}_2$ como en los del sistema $\text{Li}_2\text{O-CdO-SiO}_2$, los agentes nucleantes disminuyen la energía de activación del fenómeno de separación de fases, favorecen la ordenación preferencial de las gotículas de fase separada y, frenan el fenómeno de cristalización ayudando así a su control.
11. En los vidrios estudiados del sistema $\text{Li}_2\text{O-CdO-SiO}_2$ se advierten dos tipos de crecimiento cristalino: A partir de la superficie, en dirección perpendicular a ella y esferulítico en la masa del vidrio.
12. El comportamiento en el calentamiento de estos vidrios (observado por microscopía de calefacción) es aceptablemente bueno, mejorando al aumentar su contenido en cadmio; las temperaturas de fusión se acercan a los 900°C , mostrando intervalos de moldeo cortos.
13. La densidad tanto de los vidrios como de los materiales vitrocrystalinos es alta, superior a la de los tradicionales, de acuerdo con su constitución.
14. Los vidrios estudiados presentan valores de coeficiente de dilatación térmica (entre 20 y 300°C) de $80-95 \times 10^{-7} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$. La cristalización de los mismos no hace variar sensiblemente estos valores, salvo en el caso del vidrio más rico en cadmio, el A-5, en el que tiene lugar un claro descenso de la propiedad mencionada.

15. La resistencia mecánica a la flexión de los vidrios es superior a la de los sodocálcicos industriales situando se en torno a los 100 MN/m^2 . Como cabría esperar, es mayor en los materiales cristalizados. Los vitrocerámicos con mayor resistencia mecánica son los siguientes: Composición A-2 con tratamiento de nucleación de 2 horas a 500°C y de cristalización de 3 horas a 550°C (135 MN/m^2) y composición A-5 con tratamiento de nucleación de 2 horas a 550°C y de cristalización de 1 hora a 600°C (180 MN/m^2).
16. Tanto la constante dieléctrica como la tangente de pérdidas tienen valores parecidos a los de otros materiales próximos; el valor de la tangente de pérdidas disminuye claramente al cristalizar el vidrio.
17. Los materiales estudiados hasta el momento, entre los aquí obtenidos, demuestran poseer coeficientes de atenuación neutrónica aceptables desde los 2 mm de espesor, con valores comprendidos entre 5,18 y $5,95 \text{ cm}^{-1}$. Como era de esperar, el poder de atenuación aumenta con la proporción de cadmio de la composición de partida. No varía practicamente, en cambio, cuando los vidrios cristalizan. Los valores de esta propiedad, en las condiciones en que se han realizado los ensayos, son para los materiales con composición A-2 inferiores al 10%, para los A-3 inferiores al 15% y para los A-5 menores del 13,5%.
18. Entre los efectos de la irradiación en las propiedades tecnológicas de la composición A-5 (única en que se ha

medido hasta el momento) cabe destacar el aumento producido tanto en su densidad como en su coeficiente de dilatación térmica y la disminución de su microdureza y de su resistencia mecánica; estos hechos están de acuerdo con resultados de otros autores en materiales de sistemas próximos y se explican por las modificaciones estructurales introducidas por la irradiación. Las propiedades más afectadas son las eléctricas; se comprueba que la conductividad crece notablemente en el material vitrocerámico en tanto que disminuye en el vidrio.

19. Los vidrios y vitrocerámicos aquí estudiados, dentro del sistema $\text{Li}_2\text{O}-\text{CdO}-\text{SiO}_2$, pueden tener interés en la Industria Nuclear, especialmente como absorbentes de neutrones térmicos, siendo materiales de cadmio fáciles de obtener y con buenas propiedades tecnológicas.
20. Los resultados obtenidos hasta ahora señalan la conveniencia de que esta investigación sea continuada para fijar con mayor precisión, por una parte, composiciones y tratamientos en los materiales y, por otra, características de la radiación neutrónica, para mejor delimitar su área de aplicación.
21. Consecuencia del trabajo realizado hasta ahora ha sido la solicitud de las patentes de invención con los números de registro siguientes:
443.367: "Procedimiento de fabricación de vidrios absorbentes de neutrones lentos para la industria nuclear".

-212-

443.366: "Procedimiento de fabricación de materiales
vitrocerámicos absorbentes de neutrones len
tos para la industria nuclear".

IX. BIBLIOGRAFIA.

IX. BIBLIOGRAFIA.

1. S.D. STOOKEY: Catalysed crystallization of glass in the theory and practice. Ind. Eng. Chem. 51 (1959) 805.
2. W. HINZ: Vitrokeram. Silikattechn. 10 (1959) 3, 119-122.
3. J.W. CAHN: Spinodal decomposition. Trans. Am. Inst. Min. Engrs. 242 (1968) 166-179.
4. Ch. IGONET: Démixtion amorphe et nucléation cristalline. Verr. Ref. 30 (1976) 5, 659-698.
5. E. PLUMAT: La formation des systèmes pseudo-vitreux et pseudo-cristallins. Sil. Ind. enero (1967) 5-13.
6. J.M. FERNANDEZ NAVARRO: Nucleación y cristalización en los vidrios. Bol. Soc. Esp. Cerám. 7 (1968) 4, 431-438.
7. H. SCHOLZE: Le Verre. pp. 323-331. Ed. Institut du Verre. Paris, 1969.
8. W. VOGEL: Struktur und kristallisation der Gläser. Veb Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie. Leipzig, 1965.
9. J.W. CAHN: Coherent fluctuations and nucleation in isotropic solids. Acta Metallurgica 10 (1962) 10, 907-913.
10. J.W. CAHN: Phase separation by spinodal decomposition in isotropic systems. J. Chem. Phys. 42 (1965) 93.
11. J. RINCON: Separación de fases en el vidrio. Bol. Soc. Esp. Cerám. Vidr. 11 (1972) 2, 111-115.
12. W. HALLER: Rearrangement kinetics of the liquid-liquid immiscible microphases in alkali borosilicate melts. J. Chem. Phys. 42 (1965) 686.
13. J.M. GONZALEZ PEÑA: Aplicaciones de la microscopía electrónica al estudio del vidrio. Bol. Soc. Esp. Cerám. 8 (1969) 3, 261-292.

14. Y. MORIYA, D.H. WARRINGTON y R.W. DOUGLAS: A study of metastable liquid-liquid immiscibility in some binary and ternary alkali silicate glasses. *Phys. Chem. Glas.* 8 (1967) 1, 19-25.
15. R.A. Mc-CURRIE y R.W. DOUGLAS: Diffusion controlled growth of second phase particles in a lithium silicate glass. *Phys. Chem. Glas.* 8 (1967) 4, 132-139.
16. S.M. OHLBERG, H.R. GOLOB, J.J. HAMMEL y R.R. LEWCHUK: Noncrystalline microphase separation in soda-lime-silica glass. *J. Am. Cer. Soc.* 48 (1965) 6, 331-332.
17. J.J. HAMMEL: Direct measurement of homogeneous nucleation rates in a glass-forming system. *J. Chem. Phys.* 46 (1967) 6, 2234-2244.
18. D.G. BURNETT y R.W. DOUGLAS: Liquid-liquid phases separation in the system $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$. *Phys. Chem. Glas.* 11 (1970) 5, 125-135.
19. J.F. Mc-DOWELL y G.H. BEALL: Immiscibility and crystallization in $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ glasses. *J. Am. Cer. Soc.* 52 (1969) 1, 17-25.
20. R.J. CHARLES y F.E. WAGSTAFF: Metastable immiscibility in the $\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ system. *J. Am. Cer. Soc.* 51 (1968) 1, 16-20.
21. S.M. OHLBERG, H.R. GOLOB y Ch.M. HOLLABAUGH: Fractography of glasses evidencing liquid in liquid colloidal immiscibility. *J. Am. Cer. Soc.* 45 (1962) 1, 7-12.
22. F. SCHWARZ y G. HILBIG: Recherches physiques sur les verres VYCOR analyses densimétriques pour étudier la terme à la separation du verre. *Silikattechnik* 21

- (1970) 8, 263-264.
23. R.H. DOREMUS y A.M. TURKALO: Separation de phases dans le verre pyrex. Science USA. 164 (1969) 3878, 418-419.
 24. T.J. ROCKETT, W.R. FOSTER y R.G. FERGUSON: Metastable liquid immiscibility in the system silica-sodium-tetra borate. J. Am. Cer. Soc. 48 (1965) 6, 329-330.
 25. J. BARON y R. WEY: Etude par microscopie electronique de la séparation de phases dans les borosilicates de sodium vitreux. Verres et Ref. 28 (1974) 1, 16-29.
 26. A.J. MAJUMDAR y R.W. NURSE: Three-dimensional view of phase separation in glass-ceramics. Nature 211 (1966), No. 5043, 622-624.
 27. T.H. ELMER, M.E. NORDBERG, G.B. CARRIER y E.J. KORDA: Phase separation in borosilicate glasses as seen by electron microscopy. J. Am. Cer. Soc. 53 (1970) 4, 171-175.
 28. J. VOLDAN: A study of the phase separation in glasses by electron microscopy and scanning electron microscopy in the system $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-MgO-Na}_2\text{O-F}$. Comunicación 22 III Symposium on Science and Research in Silicate Chemistry. 19-VI-1975. Brno-Checoslovaquia.
 29. W. VOGEL, W. SHMIDT y L. HORH: Neue Ergebnisse und Erkenntnisse zur Phasentrennung in Glasse. IX Congreso Internacional del Vidrio. Versailles, 1971. pp.425-450.
 30. C. SELLA, T.L. TRAN, M. NAVEZ y J.J. TRILLAT: La structure fine des verres étudiée par microscopie et diffusion électroniques. Silicates Industriels 29 (1964) 1, 15-23.

31. B.G. BAGLEY y W.R. NORTHOVER: Electron microscopic observations of thermally induced transformations in amorphous chalcogenide thin films. J. Non Cryst. Solids. 2 (1970) 161-169.
32. R.L. FULLMAN: Measurement of particle sizes in opaque bodies. Trans. AIME 197 (1953), marzo, 447-452.
33. S. de LAJARTE: Nucléation et dévitrification. Silic. Indus. XXIX (1964) 177-185.
34. O. KNAPP: Devitrification of silicate glasses. Editado por Publishing house of the hungarian Academy of Sciences. Budapest, 1965.
35. P.W. Mc-MILLAN: Glass-ceramics. Editado por Academic Press. Londres, 1964.
36. R. ROY: Metastable liquid immiscibility and subsolidus nucleation. J. Am. Cer. Soc. 43 (1960) 12, 670-671.
37. A.G. PINCUS: Applications of glass-ceramics. Advances in Nucleation and Crystallization in Glasses. Glass Division. The American Ceramic Society. pp. 210-223. Abril 1971.
38. F.C. KRACEK: Binary system $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$. J. Phys. Chem. 34 (1930) 12, 2641-50.
39. R.J. CHARLES: Activities in Li_2O -, Na_2O - and $\text{K}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ solutions. J. Am. Cer. Soc. 50 (1967) 11, 631-641.
40. Y. MORIYA: Development of the interconnected structure of two phases in phase separated glasses. J. Ass. Ceram. Jap. 76 (1968) 12, 427-429.
41. N.S. ANDREEV, D.A. GOGANOV, E.A. PORAI-KOSHITS y Yu.G. SOKOLOV: Chemically heterogeneous structure of two-

- component sodium and lithium silicate glasses. Catalyzed Crystallization of Glass. Vol. 3. Part I. pp. 47-52. Ed. Consultants Bureau, 1964.
42. G.E. BLAIR y S. URNES: Die Glasbildung im System $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$. Glastechn. Ber. 34 (1961) 8, 391-397.
 43. A.I. KORELOVA, M.G. DEGEN y O.S. ALEKSEEVA: Microstructure of two-component lithium silicate glasses at various crystallization stages. Structure of Glass: Catalyzed Crystallization of Glass. Vol. 3. pp. 65-68. Ed. Consultants Bureau. Nueva York, 1964.
 44. W. VOGEL y H.G. BYHAN: Struktur binärer lithium-silikatgläser. I: Der Entmischungsverlauf. Silikattechnik 15 (1964) 212-218, 239-244 y 324-328.
 45. W. VOGEL: Inter-relationships between microheterogeneity, nucleation and crystallization in glasses. Glass Technol. 7 (1966) 1, 15-21.
 46. W. VOGEL: Beziehungen zwischen Mikroheterogenität Keimbildung und Kristallisation im Glase. VII^o Congreso Internacional del Vidrio. Comunicación: 33. Bruselas 1965.
 47. J.G. MORLEY: Crystallization kinetics in some silicate glasses. Part: 2. A study of crystallization kinetics in the system $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$. Glass Technol. 6 (1965) 3, 77-89.
 48. P.F. JAMES: Kinetics of crystal nucleation in lithium silicate glasses. Phys. Chem. Glas. 15 (1974) 4, 95-105.
 49. K. MATUSITA, S. SAKKA. T. MAKI y M. TASHIRO: Study on crystallization of glass by DTA. Effect of added oxide

- on crystallization of $\text{Li}_2\text{O-SiO}_2$ glasses. J. Mat. Sci. 10 (1975) enero, 94-100.
50. P. HING y P.W. Mc-MILLAN: A transmission electron microscope study of glass ceramics. J. Mat. Sci. 8(1973) 3, 340.
51. V. ALEIXANDRE, J.Mª GONZALEZ PEÑA y J.Mª RINCON: Some features of the devitrification process in lithium-silicate glasses. Comunicación III Symposium on Science and Research in Silicate Chemistry. 19-VI-1975. Brno. Checoslovaquia.
52. A.E. AUSTIN: X-ray diffraction data for compounds in systems $\text{Li}_2\text{O-SiO}_2$ and BaO-SiO_2 . J. Am. Cer. Soc. 30 (1947) 218-220.
53. A.R. WAST y F.P. GLASER: Crystallization of lithium trisilicate $\text{Li}_3\text{Si}_3\text{O}_7$ from $\text{Li}_2\text{O-SiO}_2$ melts. Mater. Res. Bull. 5 (1970) 9, 837-842.
54. S. KIKITANI: Crystallization of the glasses in the $\text{Li}_2\text{O-SiO}_2$ system. J. Sci. Hiroshim. Univ. C.J. 6 (1972) 4, 323-329.
55. R.H. DOREMUS y A.M. TURKALO: Crystallization of lithium disilicate in lithium silicate glasses. Phys. Chem. Glas. 13 (1972) 1, 14-15.
56. F.P. GLASSER: Crystallization of lithium disilicate from $\text{Li}_2\text{O-SiO}_2$ glasses. Phys. Chem. Glas. 8 (1967) 6, 224-232.
57. V.I. AVER'JANOV y E.A. PORAI-KOSHITS: Electron microscopic investigation of heterogeneous structure and initial crystallization stages of glasses in the system $\text{Li}_2\text{O-SiO}_2$. Structure of Glass. Vol. 5, pp. 63. Consul-

- tans Bureau. Nueva York, 1965.
58. A.M. KALININA, U.N. FILIPOVICH, V.A. KOLESOVA y I.A. BONDAR: Crystallization products of lithium silicate glasses. Catalyzed Crystallization of Glass. Consultants Bureau. Vol: 3. pp. 53. 1964.
 59. C.H. KIM y M. TOMOZAWA: Effect of Pt on phase separation in alkali silicate glasses. J. Am. Cer. Soc. 56 (1973) 1, 49.
 60. G.E. RINDONE: Influence of platinum nucleation on crystallization of a lithium silicate glass. J. Am. Cer. Soc. 41 (1958) 1, 41-42.
 61. G.E. RINDONE: Further studies of the crystallization of a lithium silicate glass. J. Am. Cer. Soc. 45 (1962) 1, 7-12.
 62. G.E. RINDONE: Crystal orientation as influenced by platinum nucleation. Symposium on nucleation and crystallization in glasses and melts. Ed. por la American Ceramic Society. pp. 63-69. 1964.
 63. K. NAKAGAWA y T. IZUMITAMI: Relationship between phase separation and crystallizations in $\text{Li}_2\text{O}-2,5\text{SiO}_2$ glass and lithium silicates containing a large amount of TiO_2 . Phys. Chem. Glas. 10 (1969) 5, 179-184.
 64. V. ALEIXANDRE FERRANDIS, J.Mª GONZALEZ PEÑA y J.Mª RINCON LOPEZ: Cristalización en algunos vidrios del sistema $\text{Li}_2\text{O}-\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ observada fundamentalmente por microscopía electrónica. Bol. Soc. Esp. Cerám. 10 (1971) 3, 341-365.
 65. K. MATUSITA y M. TASHIRO: Effect of added oxides on the

- crystallization of $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ glasses. *Phys. Chem. Glas.* 14 (1973) 4, 77-80.
66. K. MATUSITA, T. MAKI y M. TASHIRO: Effect of added oxides on the crystallization and phase separation of $\text{Li}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2$ glasses. *Phys. Chem. Glas.* 15 (1974) 4, 106-108.
 67. P.W. Mc-MILLAN, B.P. HODGSON y R.E. BOOTH: Mechanical strength and surface microstructure of partially crystallized glasses. *J. Mat. Sci.* 4 (1969) 12, 1029-1038.
 68. S.V. PHILLIPS y P.W. Mc-MILLAN: Phase separation and crystallization in $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ and $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ glasses. *Glas. Technol.* 6 (1965) 2, 46-51.
 69. H. HARPER y P.W. Mc-MILLAN: Formation of glass-ceramics microstructures. *Phys. Chem. Glas.* 13 (1972) 4, 97-101.
 70. P. NATH y R.W. DOUGLAS: Cr^{3+} - Cr^{6+} equilibrium in binary alkali silicate glasses. *Phys. Chem. Glas.* 6 (1965) 6, 197-202.
 71. T. IZUMITAMI y Y. ASAHARA: A study on the phase separation in glass-the glass in the system $\text{CdO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$. *J. Cer. Soc. Jap.* 76 (1968) 4, 106-116.
 72. L.M. MELNICK, H.W. SAFFORD, K.H. SUN y A. SILVERMAN: Neutron-absorbing glass: $\text{CdO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$. *J. Am. Cer. Soc.* 34 (1951) 3, 82-86.
 73. G.S. MEILING: Photochromism in cadmium borosilicate glasses. *Phys. Chem. Glas.* 14 (1973) 6, 118-121.
 74. V. CASLAVSKA, D. STRICKLER. D. GIBBON y R. ROY: Two-liquid phase structure of photoconducting oxide glasses. *J. Mat. Sci.* 3 (1968) 4, 440-445.
 75. N.J. KREIDL y J.R. HENSLEY: Special glasses for nuclear

- engineering applications. Modern Materials. Vol. 1, pp. 223. Ed. por H.H. Hausner, 1958.
76. E.M. LEVIN y R.S. ROTH: J. Research Natl. Bur. Standards 68 A (1964) 2, 199. Y recogido en Phase Diagrams for Ceramists. Diagram 326. Ed. por Am. Cer. Soc. Ohio, 1964.
 77. Rh. JANAKIRAMA RAO: Dielectric properties of glasses in the systems $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-CdO-SiO}_2$, $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-CdO-B}_2\text{O}_3$ y $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-CdO-GeO}_2$ and their relation to the structure of glass. J. Am. Cer. Soc. 45 (1962) 11, 555-563.
 78. P.W. Mc-MILLAN y B.P. HODGSON: Neutron-absorbing glass-ceramics. Glass Technol. 5 (1964) 4, 142-149.
 79. J. Ma RINCON LOPEZ: Acción de los neutrones lentos sobre los vidrios y materiales vitrocerámicos. Energía Nuclear 23 (1979) 122, nov-dic, 428-440.
 80. L.B. SIRAZHIDDINOV, L.B. CHUBAROV y N. RAKHMANBEKOV: Phases changes in the system $\text{Li}_2\text{O-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ with neutron irradiation. Uzb. Khim. Zh. 14 (1970) 6, 11-14.
 81. S.M. BREKHOVSKIKH y YU.L. GRINSHTEIN: The action of neutron radiation on glass-cristalline material. Glass and Ceram. 22 (1965) 7-8, 517-520.
 82. S.M. BREKHOVSKIKH y YU.L. GRINSHTEIN: Thermal neutron irradiation effects on properties of refractory sitalls. Inorg. Mater. 1 (1965) 868-872.
 83. S.M. BREKHOVSKIKH, YU.L. GRINSHTEIN, E.I. KIM, L.V. SIN-YAYA y V.I. SHELYUBSKII: Investigation of the effect of neutron irradiation of the structure of sitalls. Inorg. Mater. 3 (1967) 1284-1287.

84. J. PAYMAL: Quelques effects des réactions (n , α) dans les verres. Verr. et Refr. 2 (1962) 3-4, 100-113.
85. H.P. KLUG y L.E. ALEXANDER: X-ray diffraction procedures. Ed. John Wiley and Sons. Inc. Nueva York, 1954.
86. L.E. COPPELAND y R.H. BRAGG: Quantitative X-ray diffraction analysis. Analytical Chemistry 30 (1958) 2, 196-201.
87. D.E. BRADLEY: Uses of carbon replicas in electron microscopy. J. Appl. Phys. 27 (1956) 12, 1399-1412.
88. Boletín Oficial del Estado Español. B.O.E. 24 octubre 1972. Decreto 2869/1972 del 21 de julio Reglamento de Instalaciones Nucleares y Radioactivas.
89. S.W. FREIMAN y L.L. HENCH: Kinetics of crystallisation in $\text{Li}_2\text{O-SiO}_2$ glasses. J. Am. Cer. Soc. 51 (1968) 7, 383-386.
90. R.J. JACCODINE: Study of devitrification of lithium glass. J. Am. Cer. Soc. 44 (1961) 472-475.
91. W. TOMOZAWA: Liquid phase separation and crystal growth in $\text{Li}_2\text{O-SiO}_2$ glass. Phys. Chem. Glas. 14 (1973) 6, 112-113.
92. H.D. KEITH y F.J. PADDEN, JR: A phenomenological theory of spherulitic crystallization. J. Appl. Phys. 34 (1963) 8, 2409-2421.
93. D.G. BURNETT y R.W. DOUGLAS: Nucleation and crystallization in the soda-baria-silica system. Phys. Chem. Glas. 12 (1971) 5, 117-124.
94. P.F. JAMES: Kinetics of crystal nucleation in lithium silicate glasses. Phys. Chem. Glas. 15 (1974) 4, 95-105.

95. R.J. CHARLES: Some structural and electrical properties of lithium silicate glasses. J. Am. Cer. Soc. 46 (1963) 5, 235-243.
96. K MATUSITA y M. TASHIRO: Rate of crystal growth in $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ glass. J. Cer. Assoc. Jap. 81 (1973) 500-505.
97. G. PARTRIDGE, S.V. PHILLIPS y J.N. RILEY: Characterization of crystal phases morphology and crystallization processes in glass-ceramics. Trans. Brit. Ceram. Soc. 72 (1973) 255-267.
98. O.T. OGURA, R.HAYAMI y M. KADOTA: Kinetics and mechanism of crystallization of lithium silicate glasses. J. Cer. Ass. Jap. 76 (1968) 8, 277-284.
99. K.H.G. ASHBEE, R. LYALL y D. WHITE: Plastic deformation of a glass-ceramics. Phyl. Mag. 6B-17 (1968) 146, 225-273.
100. K.H. SUN y L.L. SUN: Neutron absorbing and transmitting glasses. Glass Ind. 31 (1950) 10, 507-515.

